

## ANÁLISIS DE MEZCLAS COMPATIBILIZADAS POLIPROPILENO-POLIETILENO CON EL MODELO DE PALIERNE

Nicolás S. Fochesatto<sup>a</sup>, Lidia M. Quinzani<sup>b</sup> y Marcelo D. Failla<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Dpto. de Ingeniería, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina, [mfailla@plapiqui.edu.ar](mailto:mfailla@plapiqui.edu.ar)

<sup>b</sup>Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI), Universidad Nacional del Sur – CONICET, CC 717, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina

**Palabras Clave:** Mezclas, Poliolefinas, Modelo de Palierne.

**Resumen.** En el presente trabajo se estudia el comportamiento viscoelástico lineal en estado fundido de mezclas de polipropileno (PP) y polietileno (PE) compatibilizadas con un copolímero propileno-etileno (COP), y se analizan los resultados con ayuda del modelo de emulsiones de Palierne. El objetivo es comprender el efecto que la composición de la mezcla tiene sobre la interfase a través de las propiedades de flujo de estos materiales y su estructura de fases.

Los polímeros elegidos son un PP de *Petroquímica Cuyo*, un PE de alta densidad de *Dow-Polisur* y un COP con 3% p/p de etileno de *Petroquímica Cuyo*. Se han preparado once mezclas con concentraciones máximas de PE y COP de 20 y 10%p/p, respectivamente. Las concentraciones fueron elegidas de manera de contar con al menos tres mezclas con igual concentración de cada componente y/o relación COP/PE. El mezclado se realizó en fundido, bajo atmósfera de nitrógeno, en una mezcladora de termoplásticos *Brabender*.

Resultados previos de calorimetría diferencial de barrido, viscoelasticidad lineal y microscopía electrónica de barrido (SEM) indican que el PP y el COP forman mezclas miscibles. El PE, sin embargo, es un polímero inmisible con el PP y/o el COP. Las micrografías obtenidas mediante SEM muestran que los dominios de PE aumentan su tamaño al aumentar la concentración de PE para las familias de 0 y 5%p/p de COP, pero mantienen un diámetro promedio similar cuando la concentración de PE es fija y el COP varía entre 0 y 10%p/p.

El comportamiento viscoelástico lineal de los polímeros es caracterizado usando flujo oscilatorio de pequeña amplitud en una geometría de platos paralelos en atmósfera de nitrógeno. Los resultados muestran que tanto los polímeros base como las mezclas tienen comportamiento 'termo-reológicamente simple'. Los módulos dinámicos de las mezclas con PE muestran un aumento (principalmente del módulo elástico, y a bajas frecuencias) respecto de los componentes de las fases. Este aumento es típico del aporte del proceso de relajación de la interfase en mezclas inmiscibles. El comportamiento viscoelástico lineal es modelado usando el modelo de Palierne como mezclas binarias de PE disperso en una matriz de PP o PP/COP. La comparación del coeficiente de ajuste del modelo de Palierne y los radios promedio de los dominios de PE determinados a partir de las micrografías de SEM, permiten deducir que el valor de la tensión interfacial aumenta tanto al aumentar la concentración de PE como la de COP (manteniendo fijas las concentraciones de COP y PE respectivamente).

## 1 INTRODUCCION

El polipropileno (PP), uno de los polímeros comerciales más extensamente utilizados en la actualidad, es un material que tiene muy poca capacidad de absorber energía de impacto a baja temperatura. Por ello, el agregado de polietileno (PE) o elastómeros tales como copolímeros de etileno-propileno (COP) es un mecanismo frecuentemente utilizado para mejorar esta propiedad (Moore, 1996; Krentsel et al., 1997; Utracki, 2002). Por otro lado, la inmiscibilidad del PP y el PE da lugar a estructuras de fases complejas dependientes de las condiciones de procesado y de la historia termo-mecánica de los materiales. En tal sentido, el entendimiento del comportamiento en flujo de estas mezclas resulta fundamental para entender las propiedades finales y estructurales de los PP de alto impacto.

El comportamiento reológico de mezclas inmiscibles no sólo depende de los componentes y sus concentraciones, sino también de la estructura y tamaño de los dominios, tensión interfacial, temperatura e historia termo-mecánica aplicada a la mezcla (Utracki, 2002). En el caso del PP y el PE, aún cuando son polímeros que han sido extensa e intensamente estudiados por décadas, el comportamiento reológico y la estabilidad de las fases de sus mezclas no han recibido demasiada atención. Es más, dentro de los trabajos que se pueden encontrar dedicados al estudio de mezclas de PP y PE de alta densidad (HDPE) y lineales de baja densidad (LLDPE), muy poca es la información que existe sobre el comportamiento reológico de estas mezclas y el efecto que sobre él tienen las variables estructurales de los componentes, la composición, tamaño y distribución de fases (Santamaría et al., 1985; Levij y Maurer, 1988; Lee et al., 1991; D'Orazio, 1991, 1999, 2001; McNally et al., 2002; Kontopoulou et al., 2003; Ono et al., 2009; Zhu et al., 2010; Li et al., 2011). Aún menor es la cantidad de trabajos que se apoyan en modelos reológicos. En este sentido, caben destacar tres trabajos. Souza y Demarquette (2002a) estudiaron la influencia de la temperatura y composición sobre el comportamiento dinámico y la morfología de mezclas PP/HDPE con concentraciones de PP entre 70 y 95% en peso. Para el trabajo utilizaron un PP de  $M_w=340,000$  g/mol y un PE de  $M_w=140,000$  g/mol. Ellos determinaron la tensión interfacial de las mezclas PP/HDPE por ajuste del modelo de Palierne (Palierne, 1990) a los datos experimentales de los módulos dinámicos y, de esta manera, encontraron que la tensión interfacial aumenta con la concentración de PE y disminuye linealmente con la temperatura. En otro trabajo, Souza y Demarquette (2002b) observaron una disminución exponencial del radio promedio de los dominios de PE en mezclas con relaciones fijas de 80:20 y 90:10 de PP/PE con el agregado de compatibilizante. Ellos también calcularon la tensión interfacial a partir del ajuste del tiempo de relajación dominante de los espectros de las mezclas (método también usado por Gramespacher y Meissner (1992)) obteniendo que la tensión interfacial cae exponencialmente, al igual que el radio, con el agregado de compatibilizante. Este resultado es indicativo de un aumento de la fuerza cohesiva ( $\sim\Gamma/R$ ) asociada al tiempo de relajación de los dominios, ya que aunque la tensión interfacial  $\Gamma$  disminuye con la presencia del compatibilizante, el radio de los dominios dispersos lo hace en mayor medida. El tercer trabajo que debe citarse es el de Rodriguez et al. (2009) que corresponde a la primer parte de la presente publicación. En ese trabajo se analiza el comportamiento reológico y de fases de una serie de siete mezclas basadas en 70%p/p de PP y cantidad variable de COP entre 0 y 10%p/p, así como de mezclas PP/COP con relaciones de concentración equivalentes a las que tienen en las mezclas con PE. La caracterización térmica, reológica y morfológica realizada a las mezclas PP/COP indica que estos dos polímeros son miscibles incluso hasta la relación 70/30. Esto permitió asumir que las mezclas ternarias estudiadas estaban compuestas por una fase dispersa de PE y una matriz homogénea de PP/COP. De acuerdo a los resultados mostrados en ese trabajo, el aumento de la concentración de PE (desde 2 hasta 30%p/p), y

consecuente disminución de la concentración de COP, produce un aumento relativo de los módulos (principalmente el elástico) a bajas frecuencias y un aumento del tamaño de los dominios dispersos. El ajuste de los datos viscoelásticos lineales de las mezclas al modelo de Palierne, muestra que la tensión interfacial tiene un valor pequeño, muy cercano al reportado en la bibliografía de 1-3 mN/m y que este valor aumenta levemente al aumentar la concentración de PE.

La mayor parte de los trabajos experimentales realizados sobre reología en estado fundido de mezclas analiza la respuesta de sistemas poliméricos sometidos a flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud ya que éste evitaría el mezclado inducido por flujo (Utracki, 2002). Un resultado importante de estos estudios experimentales es el incremento frecuentemente observado en el módulo elástico a bajas frecuencias debido a la presencia de un tiempo de relajación grande o tiempo de relajación de forma, asociado a la deformación de los dominios dispersos (Gramespacher y Meissner, 1992; Graebling et al., 1993; Vinckier et al., 1996; Vlassopoulos et al., 1997; Souza y Demarquette, 2002a, 2002b; De La Torre et al., 2007; Vincze-Minya y Schausberger, 2007; Li et al., 2011). Este comportamiento, que corresponde a la aparición de procesos de relajación lentos (tiempos de relajación grandes) asociados a la deformación de la interfase, se ve afectado por la tensión interfacial, la distribución, tamaño y forma de las fases, y el comportamiento reológico de cada componente. En particular, la estabilidad de la estructura de fases se ve afectada por el valor del coeficiente de tensión interfacial de los componentes de una mezcla. En el caso del sistema PP/PE, formado por dos materiales no polares, este coeficiente toma valores muy pequeños, típicamente de 1 a 3 mN/m (Wu, 1982; Utracki, 2002; Souza y Demarquette, 2002a, 2002b; Kontopoulou et al., 2003).

Paralelamente se han desarrollado modelos teóricos que predicen el comportamiento reológico de mezclas de polímeros. Uno de los más usados es el modelo de Palierne que predice el comportamiento viscoelástico lineal de mezclas de dos componentes, uno de los cuales se encuentra formando una fase dispersa diluida en una matriz constituida por el otro polímero (Palierne, 1990; Graebling et al., 1993; Jansseune et al., 2000; Souza y Demarquette, 2002a, 2002b; Kontopoulou et al., 2003; Vincze-Minya y Schausberger, 2007; Ono et al., 2009; Li et al., 2011). El modelo necesita que se conozcan la distribución de las fases, composición, tensión interfacial y los módulos dinámicos de los componentes. Sin embargo, la influencia de todas estas variables aún está lejos de ser totalmente comprendida.

De la información existente en la bibliografía en lo que respecta a mezclas PP/PE se desprende que la mayoría de los estudios han tenido por objetivo producir mezclas con determinadas propiedades finales. Por este motivo, el objetivo principal del presente trabajo es estudiar las propiedades viscoelásticas lineales de mezclas de PP, PE y un COP con el propósito de aportar información que ayude a entender la relación entre la estructura de fases y las propiedades viscoelásticas de estas mezclas. En este trabajo se completa el análisis del comportamiento viscoelástico lineal iniciado previamente (Rodríguez et al., 2009) realizando un estudio sistemático del efecto de variar la concentración de cada uno de los componentes y/o sus relaciones. El análisis de la información se realiza con ayuda del modelo de Carreau-Yasuda (para modelar los datos reológicos de los materiales que conforman las fases) y del modelo de Palierne para modelar el comportamiento de las mezclas inmiscibles. Los resultados son analizados en función de la morfología de las mezclas y la concentración y distribución de la fase dispersa.

## 2 MATERIALES Y TECNICAS

### 2.1 Materiales

Los polímeros utilizados en el trabajo son un PP de *Petroquímica Cuyo S.A.I.C.* ( $M_w = 330,000$  g/mol;  $M_w/M_n = 4.7$ ), un PE de alta densidad de *Dow-Polisur* provisto en forma de polvo ( $M_w = 55,000$  g/mol;  $M_w/M_n = 4.6$ ) y un COP de *Petroquímica Cuyo S.A.I.C.* (3% p/p etileno). La **Tabla 1** lista la composición de las mezclas analizadas junto con la nomenclatura que se usa para identificarlas. Las mezclas se prepararon en una mezcladora de termoplásticos *Brabender* operando bajo atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 190°C durante catorce minutos y usando una velocidad de rotación de 30 rpm.

	% p/p PP	%p/p COP	%p/p PE	PE/COP
70-0-30	70	0	30	---
75-0-25	75	0	25	---
80-0-20	80	0	20	---
85-0-15	85	0	15	---
90-0-10	90	0	10	---
75-5-20	75	5	20	4
85-5-10	85	5	10	2
90-5-5	90	5	5	1
70-10-20	70	10	20	2
80-6-14	80	6.3	13.7	2.2
90-3-7	90	3.3	6.7	2

Tabla 1. Mezclas binarias y ternarias estudiadas.

### 2.2 Técnicas experimentales

La estructura de fase de las mezclas se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un equipo *LEO EVO-40 XVP*. Los materiales usados para obtener las superficies para el análisis por SEM provienen de las muestras ensayadas reológicamente. Como se mostrara previamente ([Rodríguez et al., 2009](#)), la forma y tamaño de los dominios de PE cambia durante el añejamiento en estado fundido respecto de lo que se observa en las muestras frescas (sin afectar su comportamiento reológico). Por esto se usaron los materiales añejados. Las superficies observadas por SEM se obtuvieron por corte con cuchilla de diamante en un ultramicrotomo trabajando a temperatura de nitrógeno líquido. Esas superficies fueron luego tratadas químicamente para generar contraste entre las fases. Para ello se realizó un ataque con una solución ácida de permanganato de potasio (5.4 g en 1 litro de ácido sulfúrico) durante aproximadamente 10 minutos a temperatura ambiente, para luego realizar lavados sucesivos con una solución diluida de ácido sulfúrico y finalmente con peróxido de hidrógeno. Este procedimiento es una variante del propuesto por [Olley et al. \(1979\)](#) y [Naylor y Phillips \(1983\)](#). En este tratamiento, el PP es degradado más rápidamente que el PE permitiendo así distinguir la fase rica en PE que se destaca respecto de la matriz.

La caracterización reológica fue llevada a cabo midiendo el módulo elástico ( $G'$ ) y el módulo viscoso ( $G''$ ) de los materiales en flujo oscilatorio de pequeña amplitud generado en una geometría de platos paralelos de 25 mm de diámetro en un reómetro rotacional *RDA-II* de *Rheometrics*. Los módulos dinámicos son medidos en ensayos de barrido de frecuencia (DFS) realizados en atmósfera de nitrógeno para evitar la degradación del material. Cada material

fue sometido a una serie de DFSs entre 0.1 y 400s<sup>-1</sup> a diversas temperaturas entre 180 y 208°C. Previamente se realizó en cada material un ensayo de barrido de deformaciones a 10s<sup>-1</sup> y 180°C para determinar el rango de comportamiento viscoelástico lineal. Todas las series se culminaron con otro ensayo a 180°C para analizar el efecto de la historia termo-mecánica aplicada. Una segunda muestra de cada material fue ensayada a 180°C ente 0.04 y 400s<sup>-1</sup>. Este ensayo permite extender el rango de medida de los módulos dinámicos y verificar los resultados previos.

### 2.3 Modelado reológico

El comportamiento viscoelástico lineal de las mezclas fue analizado usando el modelo de Palierne (Palierne, 1990). Este es un modelo que describe el comportamiento reológico de emulsiones, por lo que asume que el material que se modela está formado por una matriz y una fase dispersa. Sus parámetros son: el radio promedio de los dominios de la fase dispersa ( $R$ ), la fracción en volumen del material que forma la fase dispersa ( $\Phi$ ), y la tensión interfacial ( $\Gamma$ ). De ellos, el cociente  $\Gamma/R$  resulta el único parámetro de ajuste. Las suposiciones más importantes que hace el modelo es que: el sistema consiste en dos líquidos viscoelásticos, la fase dispersa se encuentra en muy bajas concentraciones (diluida), los dominios de la fase dispersa son esféricos con distribución de radios, la deformación de la fase dispersa es pequeña (lo que permite seguir considerando a la mezcla dentro del régimen viscoelástico lineal), y que el coeficiente de tensión interfacial es constante, independiente de la tensión y área interfacial. Aún así, el modelo es frecuentemente usado en régimen no diluido de dominios (siempre y cuando no haya co-continuidad de fases).

La expresión del modelo de Palierne para el módulo complejo de la mezcla,  $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ , es:

$$G^*(\omega) = G_m^*(\omega) \frac{1 + 3 \sum_i \phi_i H_i(\omega)}{1 - 2 \sum_i \phi_i H_i(\omega)} \quad (1)$$

con

$$H_i(\omega) = \frac{4 \frac{\Gamma}{R_i} [2G_m^*(\omega) + 5G_d^*(\omega)] + [G_d^*(\omega) - G_m^*(\omega)] [16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega)]}{40 \frac{\Gamma}{R_i} [G_m^*(\omega) + G_d^*(\omega)] + [2G_d^*(\omega) + 3G_m^*(\omega)] [16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega)]} \quad (2)$$

y los módulos complejos

$$\begin{aligned} G_m^* &= G'_m + i G''_m \\ G_d^* &= G'_d + i G''_d \end{aligned} \quad (3)$$

En estas ecuaciones los subíndices  $m$  y  $d$  representan la fase matriz y la fase dispersa respectivamente,  $\omega$  es la frecuencia, y  $\phi_i$  es la fracción en volumen del componente de la fase dispersa con dominios de radio  $R_i$ . En este trabajo se usará un único valor del parámetro  $\Gamma/R$  considerando un radio promedio representativo del tamaño de la fase dispersa de cada mezcla.

Como se puede observar, el cálculo del módulo complejo de una mezcla mediante el modelo de Palierne requiere conocer los módulos dinámicos de sus componentes. En este trabajo eso implica la medición de  $G'$  y  $G''$  del PP, el PE y de las mezclas PP/COP. Para no usar directamente los valores experimentales, se eligió ajustar los datos de los módulos de estos materiales con funciones continuas. De esta manera se obtiene también una función

continua para  $G^*$  de las mezclas a partir de las Ecs. (1) y (2).

En el trabajo previo (Rodríguez et al., 2009) se mostró que los módulos dinámicos de las mezclas miscibles PP/COP quedan muy bien descritos por la regla de mezclado logarítmica (RML). La expresión de esta regla para el módulo elástico es:

$$\log G'_{mezcla}(\omega) = x_{PP} \log G'_{PP}(\omega) + x_{COP} \log G'_{COP}(\omega). \quad (4)$$

y una expresión semejante se usa para  $G''$ . En ellas se usan los valores de  $G'(\omega)$  o de  $G''(\omega)$  del PP y el COP medidos a 180°C para predecir el módulo elástico y el módulo viscoso de las mezclas PP/COP que constituyen las matrices de las mezclas ternarias.

Por otra parte, el modelo de Carreau-Yasuda es un modelo empírico muy flexible que describe correctamente la viscosidad de corte de polímeros homogéneos,  $\eta(\dot{\gamma})$  (Bird et al., 1987). Este modelo también se puede usar para describir la viscosidad dinámica ( $\eta' = G''/\omega$ ) debido a la similitud de las curvas de  $\eta'(\omega)$  con las de viscosidad de corte. La expresión del modelo de Carreau-Yasuda es:

$$\eta'(\omega) = \eta_0 \left[ 1 + (\Lambda\omega)^a \right]^{\frac{n-1}{a}} \quad (5)$$

donde  $\eta_0$  es la viscosidad a velocidad de deformación de corte nulo,  $n$  es el coeficiente de la ley de la potencia que describe los datos a alta frecuencia,  $\Lambda$  es un tiempo de relajación, y  $a$  es un coeficiente que afecta la curvatura de la curva en la región de frecuencias intermedias. Una expresión equivalente a la Ec. (5) se usa para describir el parámetro  $\eta''/\omega = G'/\omega^2$ , ya que éste tiene una dependencia con la frecuencia cualitativamente similar a la de  $\eta'$ . En este caso la expresión del modelo queda:

$$\frac{\eta''}{\omega} = \Psi_{10} \left[ 1 + (\Lambda'\omega)^{a'} \right]^{\frac{n'-1}{a'}} \quad (6)$$

donde  $\Psi_{10}$  es el primer coeficiente de tensión normal a velocidad de deformación de corte nulo, y  $n'$ ,  $\Lambda'$  y  $a'$  cumplen roles similares a sus equivalentes de la Ec. (5).

El modelo de Carreau-Yasuda se aplicó a las curvas de datos de  $\eta'$  y  $\eta''/\omega$  del PE (fase dispersa de las mezclas ternarias) y del PP y las mezclas PP/COP (estimados con la RML) para generar las funciones continuas a ser usadas en el modelo de Palierne.

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 Comportamiento termo-reológico

La Figura 1 presenta el módulo elástico y la viscosidad dinámica de los polímeros puros medidos a 180°C. El PE es el polímero que posee menores módulos y el PP el de mayores propiedades dinámicas. Los gráficos también incluyen los valores de los módulos de las mezclas PP/COP (con símbolos) calculados a partir de los datos de PP y COP usando la RML (Ec. (4)) para las relaciones en que estos dos polímeros aparecen en las mezclas ternarias. Como ya se comentara, en el trabajo previo se demostró que este procedimiento es válido porque los datos dinámicos de todas las mezclas preparadas con hasta 30% de COP coincidieron exactamente con las predicciones de la RML (Rodríguez et al., 2009).

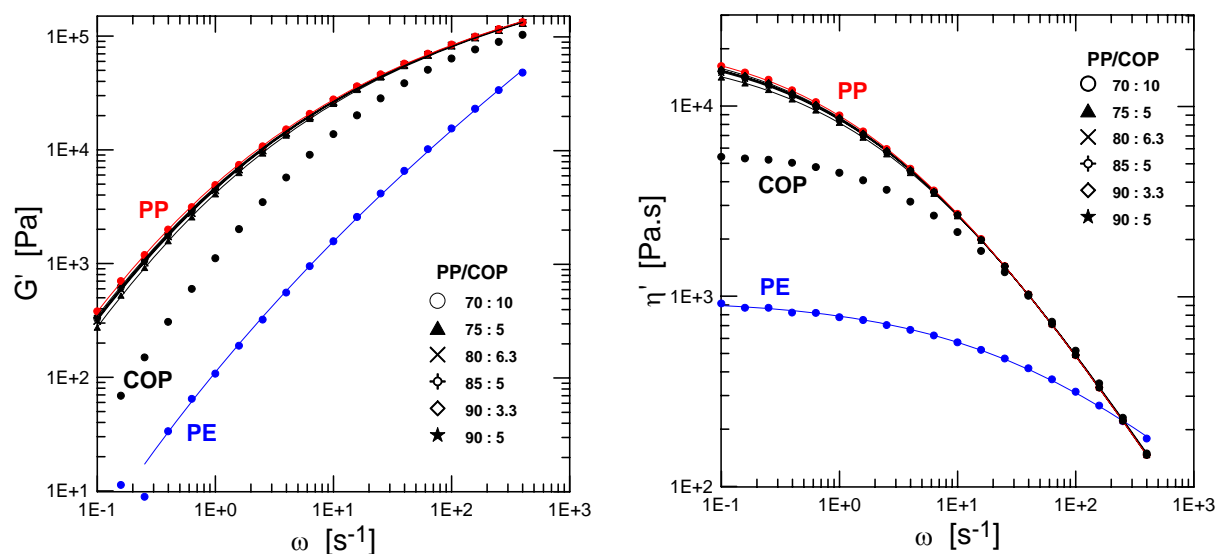


Figura 1. Módulo elástico (izquierda) y viscosidad dinámica (derecha) de los polímeros puros (datos experimentales) y de las matrices PP/COP (calculados usando la RML). Las líneas sólidas corresponden a las predicciones del modelo de Carreau-Yasuda.

Las líneas sólidas que aparecen en los gráficos de la Figura 1 corresponden a las predicciones del modelo de Carreau-Yasuda usando los coeficientes de la Tabla 2. Estos coeficientes fueron obtenidos por ajuste de las Ecs. (5) y (6) a los datos dinámicos de cada polímero por el método de regresión no-lineal de Levenberg-Marquard (Press et al., 1986; Bird et al., 1987). Como se observa en la figura, las predicciones del modelo coinciden perfectamente con los datos ajustados, lo que justifica el uso de estas funciones continuas en la predicción de los módulos de los materiales que intervienen en el modelo de Palierne.

	viscosidad dinámica, $\eta'$				coeficiente elástico, $\eta''/\omega$			
	$\eta_0$ [Pa.s]	$n$	$\Lambda$ [s]	$a$	$\Psi_{10}$ [Pa.s <sup>2</sup> ]	$n'$	$\Lambda'$ [s]	$a'$
PE	957	0.46	0.031	0.47	2260	0.78	2.94	0.37
PP	23300	0.039	0.42	0.50	316000	0.23	3.01	0.40
PP/COP=75:5	21700	0.031	0.37	0.50	245000	0.22	2.49	0.40
PP/COP=85:5	21800	0.036	0.38	0.50	254000	0.22	2.57	0.40
PP/COP=90:5	21800	0.040	0.39	0.50	256000	0.22	2.63	0.40
PP/COP=70:10	19700	0.033	0.33	0.50	192000	0.21	2.08	0.40
PP/COP=80:6.3	21300	0.034	0.37	0.50	236000	0.22	2.46	0.40
PP/COP=90:3.3	22400	0.038	0.40	0.50	274000	0.22	2.70	0.40

Tabla 2. Coeficientes del modelo de Carreau-Yasuda correspondientes a la viscosidad dinámica, Ec. (5), y parámetro elástico, Ec. (6), de cada material.

Como ya se dijera, todos los materiales fueron ensayados a cinco temperaturas entre 180 y 208°C. A partir de los datos de  $G'(\omega, T)$  y  $G''(\omega, T)$  de los diferentes materiales fue posible construir curvas maestras a una temperatura de referencia de 180°C por aplicación del principio de superposición tiempo-temperatura (Bird et al., 1987). La Figura 2 muestra, como ejemplo, las curvas maestras del ángulo de desfase,  $\delta = \tan^{-1}(G''/G')$ , del PP, el PE y las mezclas 70-0-30 y 70-10-20 (que son las que presentan mayor concentración de PE y de COP,

respectivamente). El ángulo de desfase, al ser determinado por el cociente de los módulos dinámicos, amplifica cualquier alejamiento del comportamiento termo-reológicamente simple. La gráfica muestra que la superposición de los datos es muy buena. Lo mismo ocurre con todos los demás materiales. Esto señala que todos los sistemas son termo-reológicamente simples en el rango de temperaturas cubierto, es decir, que la temperatura afecta de la misma manera a todos los procesos de relajación terminales de cada material.

Los resultados de los ensayos a 180°C realizados a continuación de la serie de DFSs a diferentes temperaturas fueron, para todas las muestras, coincidentes con los datos del barrido de frecuencia inicial. Esto señala que, la historia termo-mecánica a la que se somete las muestras, no afecta al comportamiento reológico.

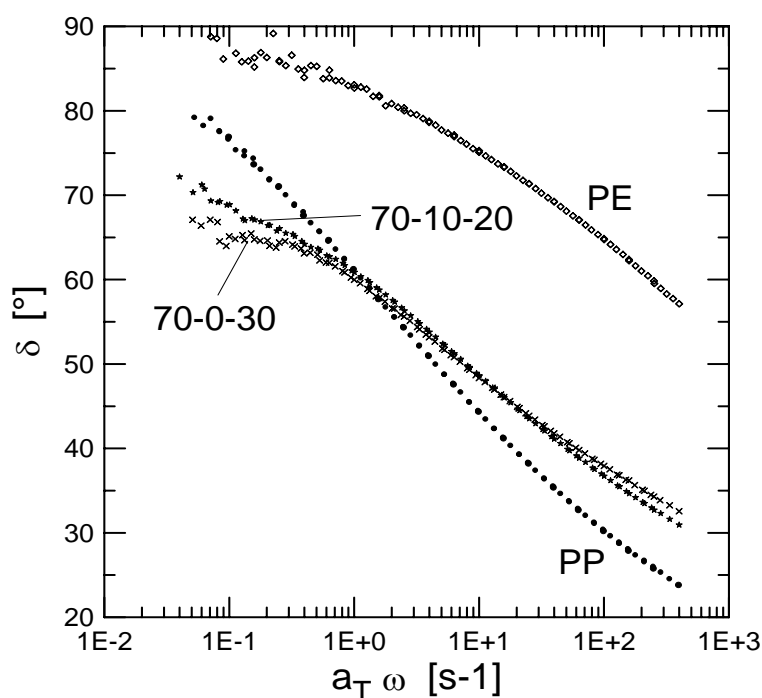


Figura 2. Curvas maestras del ángulo de desfase de los polímeros PP y PE y de las mezclas 70-0-30 y 70-10-20. Temperatura de referencia,  $T_0 = 180^\circ\text{C}$ .

Por otra parte, al graficar los valores de los factores de corrimiento tiempo-temperatura,  $a_T$ , usados para desplazar las curvas hasta la temperatura de referencia, en función de la temperatura, se observa que en todos los casos los factores  $a_T$  presentan una dependencia tipo Arrhenius,

$$a_T = e^{\frac{E_a}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right]} \quad (7)$$

La Figura 3 muestra los factores de corrimiento  $a_T$  en función de la inversa de la temperatura y los ajustes logrados con la Ec. (7). De esta manera se calculan las energías de activación de flujo,  $E_a$ , de los distintos materiales, las cuales se listan en la Tabla 3. Los datos que se encuentran en la literatura señalan que las energías de activación de flujo del PP y el HDPE típicamente son de  $43 \pm 3$  y  $26 \pm 3$  kJ/mol, respectivamente. Los valores obtenidos en este trabajo para los homopolímeros se hallan en concordancia con esos resultados, siendo la  $E_a$  del COP muy similar a la del PP. Los valores de las energías de activación de las mezclas indican que la matriz tiene un efecto dominante en el comportamiento térmico de estos materiales.



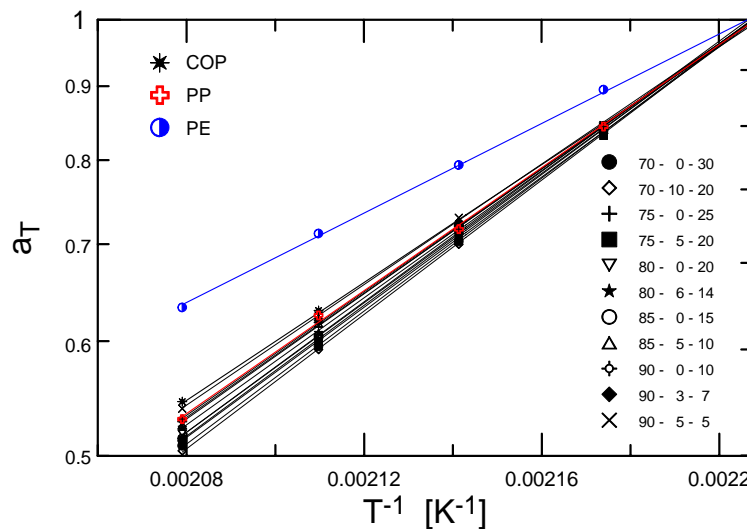


Figura 3. Factores de corrimiento tiempo-temperatura de los polímeros y las mezclas en función de la temperatura, y ajustes con el modelo de Arrhenius (líneas sólidas)

	$E_a$ [kJ/mol]		$E_a$ [kJ/mol]
PE	30.0	90-0-10	41.0
PP	40.7	75-5-20	43.0
COP	38.9	85-5-10	41.3
70-0-30	43.9	90-5-5	39.8
75-0-25	44.4	70-10-20	43.2
80-0-20	42.7	80-6-14	42.0
85-0-15	43.1	90-3-7	40.8

Tabla 3. Energías de activación de flujo de los polímeros y las mezclas.

### 3.2 Reología y modelado de las mezclas inmiscibles

La Figura 4 muestra los datos de módulo elástico medidos a 180°C de los polímeros puros (líneas gruesas) y de las mezclas sin compatibilizante. Como se puede observar, a altas frecuencias los módulos de las mezclas disminuyen a medida que la concentración de PE aumenta. Esto es de esperar ya que en esta región el comportamiento reológico depende principalmente de la concentración de los componentes y sus propiedades (el comportamiento sigue prácticamente una RML). Sin embargo, a bajas frecuencias, las mezclas muestran el comportamiento típico de mezclas inmiscibles, con módulos elásticos que superan los de los componentes de las mezclas, y módulos viscosos que prácticamente no se alejan de las predicciones de una regla de mezclado. Este comportamiento se debe al aporte importante del proceso lento de relajación de las interfases. Cabe señalar, además, que a bajas frecuencias prácticamente se invierte el orden de las curvas de datos, indicando que la presencia de la interfase tiene un efecto relativamente cada vez más importante cuanto mayor es la concentración de PE. Las líneas sólidas delgadas que se incluyen en la figura corresponden a las predicciones del modelo de Palierne. En cada caso se incluye, además, el valor del parámetro  $\Gamma/R$  (en Pa) que mejor ajusta los datos. Cabe señalar que la incertidumbre en los valores reportados es de aproximadamente 10-15%. Como se puede observar, el modelo capta

perfectamente el fenómeno físico y muestra que la relación  $\Gamma/R$  que corresponde a esta familia de mezclas es prácticamente constante.

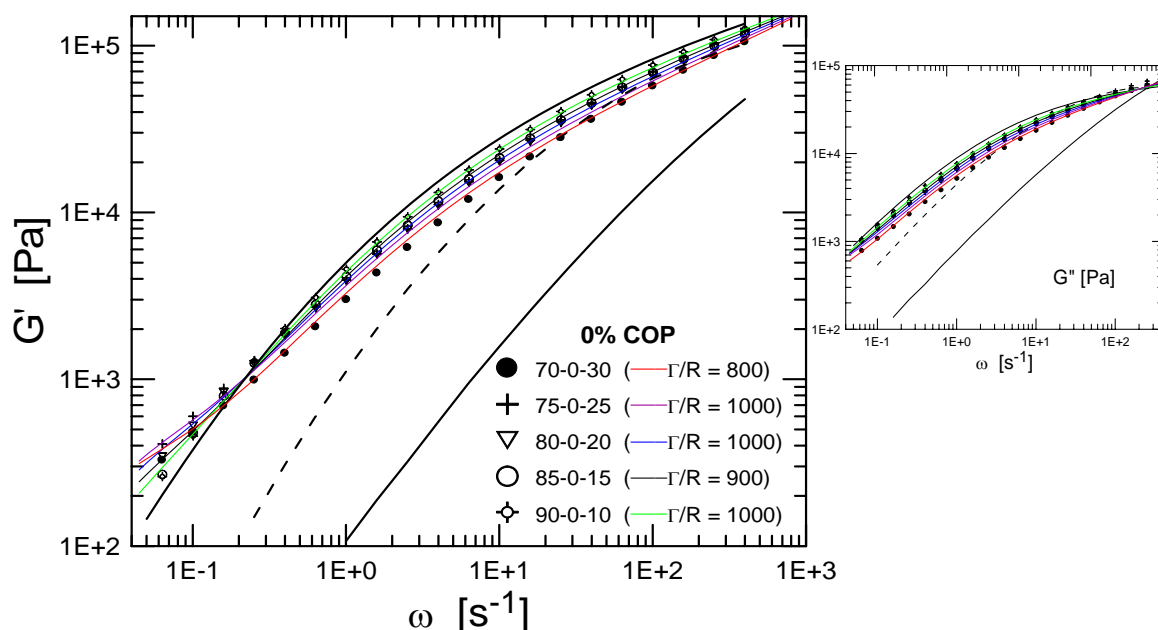


Figura 4. Módulo elástico (izquierda) y módulo viscoso (derecha) de las mezclas PP/PE sin compatibilizante. Líneas gruesas: módulos de polímeros puros. Se incluyen predicciones del modelo de Palierne.

La Figura 5 presenta los datos de módulo elástico del resto de las mezclas, agrupadas de manera de poder analizar el efecto de cada componente o relación de componentes. En la figura superior se presentan las tres mezclas que tienen 90%p/p de PP y las tres que tienen 20%p/p de PE. En el primer caso los datos a alta frecuencia disminuyen levemente a medida que la concentración de PE aumenta, y el orden se invierte a bajas frecuencias. En el caso de las mezclas con 20% de PE, las curvas son prácticamente indistinguibles. El ajuste de estos datos con el modelo de Palierne da por resultado un valor del parámetro  $\Gamma/R$  que aumenta al disminuir la concentración de PE (para una concentración fija de PP) y que aumenta al aumentar la concentración de COP (en una concentración fija de PE y, por lo tanto, de matriz). El caso de la familia de las mezclas con 20% de PE resalta la sensibilidad del modelo de Palierne en el ajuste de  $\Gamma/R$  que, para el ajuste de curvas similares de datos, necesita de valores bastante distintos del parámetro  $\Gamma/R$  para ajustar datos que provienen de igual concentración de distintas matrices.

Equivalentemente, en la gráfica inferior de la Figura 5 se presentan las cuatro mezclas que tienen una relación 2:1 de PE/COP y las tres que tienen 5%p/p de COP. En ambos casos nuevamente se observa que a altas frecuencias domina el efecto de la concentración de las fases y, dado que el PE es el polímero con menores propiedades dinámicas, se observa que a medida que aumenta su concentración, el módulo elástico a altas frecuencias baja. Lo mismo ocurre con el módulo viscoso. A bajas frecuencias, las curvas de  $G'$  nuevamente invierten su orden mostrando que a mayor concentración de PE el módulo elástico aumenta independientemente de que sea constante la relación PE/COP o la concentración de compatibilizante. El parámetro  $\Gamma/R$  nuevamente se mantiene constante para la familia de mezclas que presenta concentración constante de COP (igual que para el caso de los materiales con 0% de COP de la Figura 4).

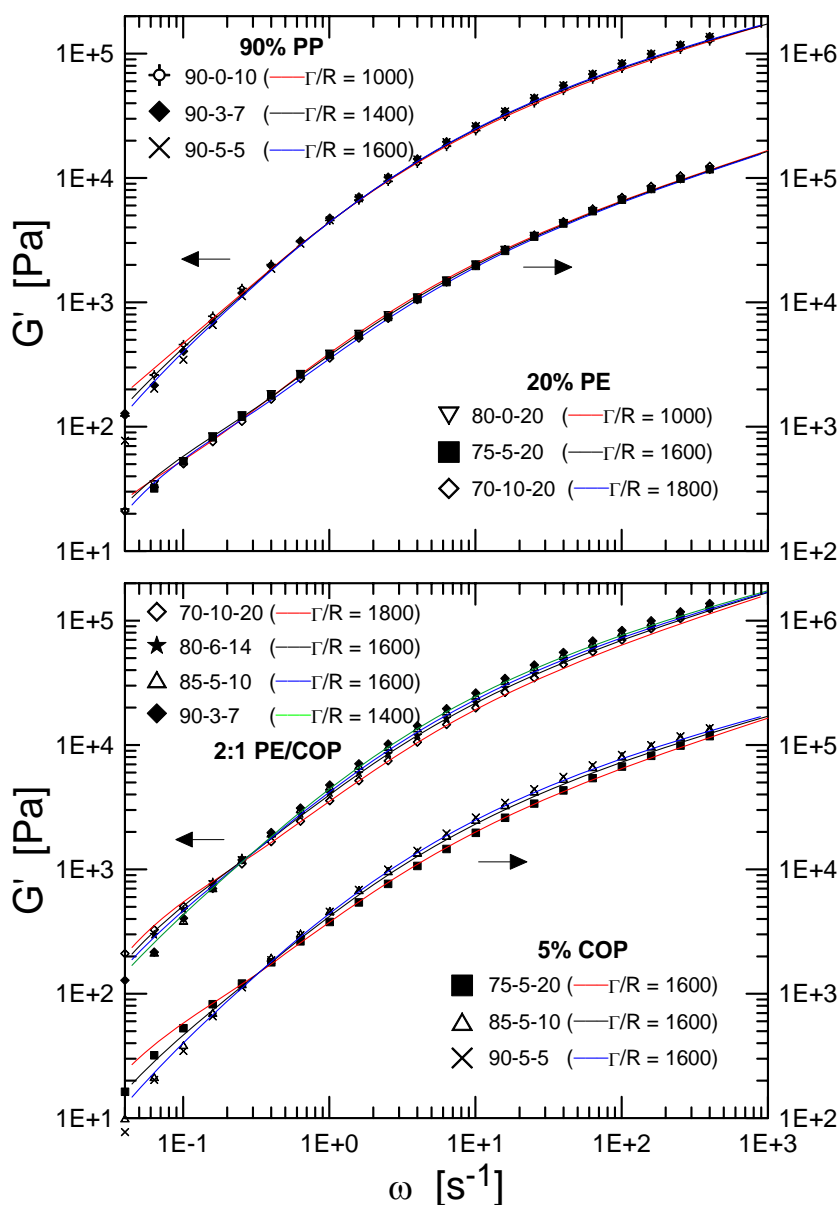


Figura 5. Módulo elástico de las mezclas agrupadas de acuerdo a su composición. Se incluyen predicciones del modelo de Palierne.

Para completar el estudio, se analizó la morfología de las mezclas mediante SEM. La Figura 6 muestra micrografías obtenidas con una magnificación de 10.000x que son representativas de las estructuras de fase observadas en las mezclas. En todos los casos se distinguen los dominios dispersos de PE en matrices continuas de PP (izquierda) o mezclas PP/COP (derecha). Como se puede observar, las mezclas sin compatibilizante (imágenes de la izquierda) presentan tamaños de dominios que disminuyen marcadamente al disminuir la concentración de PE. Por otro lado, globalmente, las imágenes también muestran que a menor concentración de PE, los tamaños de los dominios disminuyen para todas las concentraciones de compatibilizante. Además, se observa que, a igual concentración de PE (imágenes c, f y g), la distribución de tamaños de los dominios son similares, independientemente de la concentración de compatibilizante.

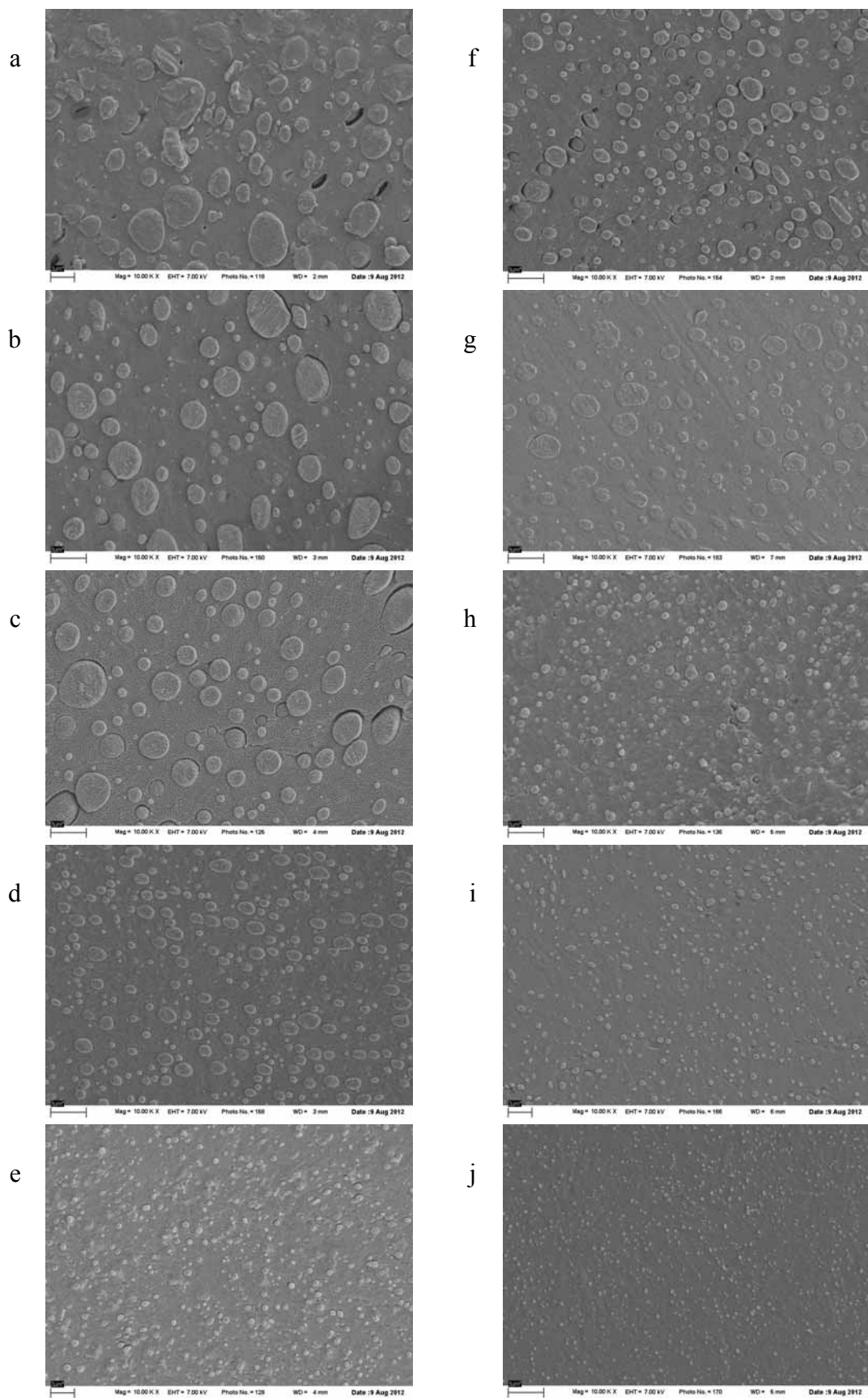


Figura 6. Imágenes de SEM de las mezclas: 70-0-30 (a), 75-0-25 (b), 80-0-20 (c), 85-0-15 (d), 90-0-10 (e), 75-5-20 (f), 70-10-20 (g), 80-6-14 (h), 90-3-7 (i) y 90-5-5 (j). Magnificación = 10000x. Escalas = 2 y 3  $\mu\text{m}$ .

En la [Tabla 4](#) se listan los valores del parámetro  $\Gamma/R$  y los radios promedio de los dominios observados en las micrografías de cada tipo de material. Cabe señalar que los cortes de las superficies analizadas pueden atravesar los dominios casi-esféricos de PE a distintas 'alturas' por lo que la dispersión de radios observadas en la imágenes está sobreestimada. Por el momento se ha hecho una estimación de los radios (a partir de la observación de al menos tres imágenes por mezcla) pero en un futuro debería realizarse un análisis estadístico de las imágenes para tener un valor más exacto.

	$\Gamma/R$ [Pa]	R [ $\mu\text{m}$ ]	$\Gamma$ [mN/m]
70-0-30	800	1	0.8
75-0-25	1000	0.9	0.9
80-0-20	1000	0.75	0.75
85-0-15	900	0.5	0.45
90-0-10	1000	0.3	0.3
75-5-20	1600	0.7	1.12
90-5-5	1600	0.15	0.24
70-10-20	1800	0.75	1.35
80-6-14	1600	0.4	0.64
90-3-7	1400	0.2	0.28

Tabla 4. Parámetro  $\Gamma/R$  obtenido del ajuste de Palierne, radios promedio de los dominios estimados de la micrografías SEM, y tensión interfacial calculada para cada mezcla.

A partir de los datos de  $\Gamma/R$  estimados con Palierne, y los valores de  $R$  obtenidos de la micrografías, se calcularon los valores de tensión interfacial  $\Gamma$  que también se listan en la [Tabla 4](#). Como se puede observar, todos los valores están en el orden del mN/m que, como ya se comentara en la Introducción, es lo esperado para estas mezclas de polímeros de baja polaridad.

Para ayudar al análisis, los valores de tensión interfacial listados en la [Tabla 4](#) se grafican en función de  $R$  en la [Figura 7](#). En esta figura también se incluyen los datos de las seis mezclas basadas en 70%p/p de PP que fueron analizadas en el trabajo anterior ([Rodríguez et al., 2009](#)). Sin embargo, cabe señalar que el peso molecular del PE de alta densidad usado en ese oportunidad es levemente superior al usado en el presente trabajo (que proviene de otro batch).

Hay varias conclusiones interesantes que se pueden extraer de la [Figura 7](#), aún teniendo en cuenta la forma indirecta de estimación de los dos parámetros allí contemplados, a saber:

- La tensión interfacial aumenta a la par que el tamaño de los dominios dispersos (relación lineal entre ambos) cuando la concentración de PE aumenta manteniendo la concentración de compatibilizante constante. Esto se observa tanto en la familia de mezclas sin compatibilizante (círculos negros) como cuando se usa un 5-6%p/p de COP (rombos).
- A medida que la concentración de COP aumenta, la pendiente de la relación lineal entre  $\Gamma$  y  $R$  (para las familias con concentración de compatibilizante constante) es cada vez mayor (comparar las rectas que ajustan los datos para 0 y 5-6%p/p de COP, y la ubicación relativa a estas rectas que tienen los datos para 3.3 y 10%p/p de COP). Esta conclusión queda reforzada también por la ubicación de los datos de las mezclas con 70%p/p de PP (con  $R$  que disminuye y  $\Gamma$  que aumenta gradualmente al aumentar la concentración de COP). Las rectas que van desde aproximadamente el origen hasta la ubicación de cada uno de estos datos tienen una pendiente que aumenta con la concentración de COP.
- Para una concentración fija de PE (20%p/p), se observa un aumento marcado de la tensión

interfacial al aumentar la concentración de compatibilizante, aún cuando el radio promedio de los dominios es similar en las mezclas (con 0, 5 y 10%p/p de COP).

- d) Las mezclas basadas en alta concentración de PP (90%p/p) tienen dominios de PE muy pequeños y tensión interfacial también muy pequeña.
- e) El aumento en el peso molecular del PE produciría un aumento del tamaño de los dominios dispersos y en el valor de la tensión interfacial (comparar los datos de este trabajo con los del trabajo previo simbolizados con estrellas). Los resultados de Souza y Demarquette (2002b) basados en un PE de alto peso molecular refuerzan esta conclusión.

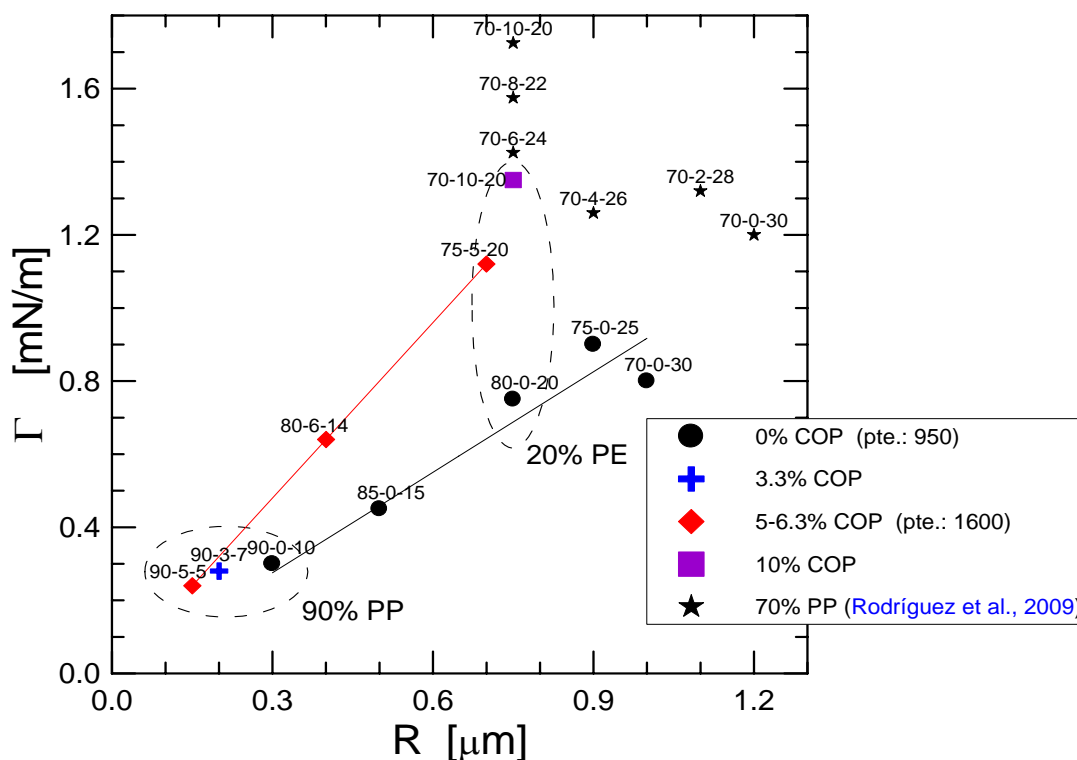


Figura 7. Coeficiente de tensión interfacial en función del radio promedio de los dominios de PE.

#### 4 CONCLUSIONES

En el presente trabajo se estudia el comportamiento viscoelástico lineal en estado fundido de mezclas binarias de PP y PE y ternarias compatibilizadas con un copolímero propileno-etileno, y se analizan los resultados con ayuda del modelo de emulsiones de Palierne. Las máximas concentraciones de PE y COP consideradas son 20 y 10%p/p respectivamente.

Todas las mezclas presentan estructura de fase con dominios dispersos de PE en matrices homogéneas de PP o PP/COP. Estos dominios disminuyen su tamaño a medida que disminuye la concentración de PE y presentan tamaños prácticamente constantes a una concentración fija de PE.

Respecto del comportamiento reológico, todos los materiales y mezclas mostraron comportamiento termo-reológicamente simple, y sin efecto del añejamiento sobre los valores de los módulos dinámicos. Por otro lado, las mezclas presentan un aumento relativo de los módulos (principalmente el elástico) a bajas frecuencias debido al aporte del proceso de relajación de la interfase. Este efecto se hace relativamente más notable con el aumento de la concentración de PE.

El comportamiento viscoelástico lineal de las mezclas fue modelado usando el modelo de

Palierne como si fueran mezclas binarias de PE y una matriz formada por PP o PP/COP. Este modelo predice las propiedades viscoelásticas lineales en función del radio de los dominios, la fracción en volumen de los dos componentes, y la tensión interfacial. A partir de los datos de  $\Gamma/R$  estimados con Palierne, y los valores de  $R$  obtenidos de la micrografías, se calcularon los valores de tensión interfacial  $\Gamma$ .

Los resultados demuestran que, cuando la concentración de fase dispersa es constante (como en el caso de las mezclas con 20%p/p de PE), la tensión interfacial aumenta al aumentar la cantidad de compatibilizante en la matriz. Esto está de acuerdo con el papel que juega el compatibilizante de aumentar y reforzar las interacciones entre los dos polímeros base. Por otro lado, los datos obtenidos para las mezclas binarias PP/PE, muestran que la tensión interfacial aumenta al aumentar la concentración de PE (a la vez que aumenta el tamaño de los dominios). Esto podría deberse a un cambio en la distribución y/o conformación de las moléculas en la interface a medida que varía el tamaño de los dominios. De igual manera, al aumentar la concentración de PE manteniendo fija la concentración de COP (el cual estaría entonces aumentando su concentración relativa en la matriz) aumenta la tensión interfacial (a la vez que aumenta el tamaño de los dominios). Esto podría deberse al efecto combinado de un cambio en la distribución y/o conformación de las moléculas en la interface a medida que varía el tamaño de los dominios, y al aumento de la concentración de moléculas de COP en la vecindad de la interface. Nuestras observaciones coinciden con las de Souza y Demarquette (2002a) en lo referente a las mezclas binarias PP/PE. En cuanto a las observaciones de estos autores respecto de las mezclas terciarias (Souza y Demarquette, 2002b), éstas no son comparables a los resultados de este trabajo ya que ellos sólo analizan el efecto de compatibilizante en mezclas con relaciones fijas de PP/PE.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la *Universidad Nacional del Sur*, la *Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica* y al *Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas* por el financiamiento de este trabajo.

## REFERENCES

- Bird, R.B., Armstrong, R.C., y Hassager, O., *Dynamics of Polymer Liquids*, vol. 1, *Fluid Mechanics*, 2da. edic. Wiley-Interscience, 1987.
- D’Orazio, L., Mancarella, C., Martuscelli, E., y Polato, F., Polypropylene/ethylene-co-propylene blends: Influence of molecular structure and composition of EPR on melt rheology, morphology and impact properties of injection-moulded samples. *Polymer*, 32:1186-1194, 1991.
- D’Orazio, L., Mancarella, C., Martuscelli, E., Cecchin, G., y Corrieri, R., Isotactic polypropylene/ethylene-co-propylene blends: effects of the copolymer microstructure and content on rheology, morphology and properties of injection moulded samples. *Polymer*, 40:2745-2757, 1999.
- D’Orazio, L., y Cecchin, G., Isotactic polypropylene/ethylene-co-propylene blends: effects of composition on rheology, morphology and properties of injection moulded samples. *Polymer*, 42:2675-2684, 2001.
- De La Torre, V., Rodríguez Fris, J.A., Failla, M.D., y Quinzani, L.M., Effect of melt annealing on the phase structure and rheological behavior of propylene-ethylene copolymers. *Polymer Engineering Science*, 47:912-921, 2007.
- Graebling, D., Muller, R., y Palierne, J.F., Linear viscoelastic behavior of some incompatible polymer blends in the melt. Interpretation of data with a model emulsion of viscoelastic

- liquids. *Macromolecules*, 26:320-329, 1993.
- Gramespacher, H., y Meissner, J., Interfacial tension between polymer melts measured by shear oscillations of their blends. *Journal of Rheology*, 76:1127-1141, 1992.
- Jansseune, T., Mewis, J., Moldenaers, P., Minale, M., y Maffettone, P., Rheology and rheological morphology determination in immiscible two-phase polymer model blends. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 93:153-165, 2000.
- Kontopoulou, M., Wang, W., Gopakumar, T.G., y Cheung, C., Effect of composition and comonomer type on the rheology, morphology and properties of ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer / polypropylene blends. *Polymer*, 44:7495-7504, 2003.
- Krentsel, B.A., Kissin, Y.V., Kleiner, V.I., y Stotskaya, L.L., *Polymers and copolymers of higher  $\alpha$ -olefins. Chemistry, technology, applications*. Hanser Publisher, 1997.
- Lee, Y.K., Jeong, Y.T., Kim, K.C., Jeong, H.M., y Kim, B.K., Ultralow density polyethylene blends with polypropylene. *Polymer Engineering Science*, 31:944-953, 1991.
- Levij, M., y Maurer, F.H.J., Morphology and rheological properties of polypropylene-linear low density polyethylene blends. *Polymer Engineering Science*, 28:670-678, 1988.
- Li, L.-P., Yin, B. y Yang, M.-B., Morphology prediction and the effect of core-shell structure on the rheological behavior of PP/EPDM/HDPE ternary blends. *Polymer Engineering and Science*, 51:2425-2433, 2011.
- McNally, T., McShane, P., Nally, G.M., Murphy, W.R., Cook, M., y Miller, A., Rheology, phase morphology, mechanical, impact and thermal properties of polypropylene/metallocene catalyzed ethylene 1-octene copolymer blends. *Polymer*, 43:3785-3793, 2002.
- Moore, E.P., *Polypropylene handbook*. Hanser Publisher, 1996.
- Naylor, K.L., y Phillips, P.J., Optimization of permanganic etching of polyethylenes for scanning electron microscopy. *Journal Polymer Science*, 21:2011-2026, 1983.
- Olley, R.H., Hodge, A.M., y Bassett D.C., A permanganic etchant for polyolefins. *Journal Polymer Science*, 17:627-643, 1979.
- Ono, K., Ogita, H., Okamoto, K. y Yamaguchi, M., Processability and mechanical properties for binary blends of PP and LLDPE produced by metallocene catalyst. *Journal of Applied Polymer Science*, 113:3368-3375, 2009.
- Palierne, J.F., Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension. *Rheologica Acta*, 29:204-214, 1990.
- Press, W.H., Flannery, B.P., Teukolsky, S.A., y Vetterling, W.T., *Numerical recipes*, Cambridge University Press, 1986.
- Rodríguez, M.L., , Failla, M.D. y Quinzani, L.M., Comportamiento reológico de mezclas compatibilizadas Polipropileno-Polietileno. *Mecánica Computacional*, 28:2273-2288, 2009.
- Santamaría, A., Muñoz, M.E., Peña, J.J., y Remiro, P., Viscoelastic behavior of molten polypropylene/polyethylene blends, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 134:63-71, 1985.
- Souza, A.M.C., y Demarquette, N.R., Influence of composition on the linear viscoelastic behavior and morphology of PP/HDPE blends. *Polymer*, 43:1313-1321, 2002a.
- Souza, A.M.C., y Demarquette, N.R., Influence of coalescence and interfacial tension on the morphology of PP/HDPE compatibilized blends. *Polymer*, 43:3959-3967, 2002b.
- Vinckier, I., Moldenaers, P., y Mewis, J., Relationship between rheology and morphology of model blends in steady shear flow. *Journal of Rheology*, 40:617-671, 1996.
- Vlassopoulos, D., Koumoutsakos, A., Anastasiadis, S.H., Hatzikiriakos, S.G., y Englezos, P., Rheology and phase separation in a model upper critical solution temperature polymer



- blend. *Journal of Rheology*, 41:779-755, 1997.
- Utracki, L.A., *Polymer blends handbook*. Kluwer Academic Publisher, 2002.
- Vincze-Minya, K.A. y Schausberger, A., Characterization of phase morphology of polymer melts (PP/PE blends) via rheology. *Journal of Applied Polymer Science*, 105:2294-2298, 2007.
- Wu, S., *Polymer Interfase and Adhesion*. Marcel Dekker Inc., 1982.
- Zhu, L., Fan, H.-N., Yang, Z.-Q. y Xu, X.-H., Evaluation of phase morphology, rheological, and mechanical properties based on polypropylene toughened with poly(ethylene-co-octene). *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 49:208-217, 2010.