

COMPORTAMIENTO REOLOGICO DE MEZCLAS COMPATIBILIZADAS POLIPROPILENO-POLIETILENO

Laura Rodríguez, Marcelo D. Failla y Lidia M. Quinzani

*Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI), Universidad Nacional del Sur (UNS) – CONICET,
CC 717, Bahía Blanca, Buenos Aires, ARGENTINA, lquinzani@plapiqui.edu.ar*

Palabras claves: Mezclas, Poliolefinas, Reología, Modelo de Palierne.

Resumen: El agregado de polietileno (PE) o elastómeros tales como copolímeros de etileno-propileno al polipropileno (PP) es un mecanismo frecuentemente utilizado para mejorar las propiedades de impacto del PP a bajas temperaturas. Por otro lado, la inmiscibilidad de las mezclas PP/PE da lugar a estructuras complejas dependientes de las condiciones de procesado y 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.

En el presente trabajo se estudia el comportamiento reológico en estado fundido de mezclas compatibilizadas de PE y PP y se modela el comportamiento viscoelástico lineal con el *modelo de emulsiones de Palierne*. El objetivo específico es analizar el efecto que la composición de la mezcla y las características moleculares de los componentes tiene sobre las propiedades de flujo y la estructura y estabilidad de fases de estos materiales.

Los polímeros elegidos son un PP de *Petroquímica Cuyo*, un PE de alta densidad de *Dow-Polisur* y un copolímero propileno-etileno (COP) de *Petroquímica Cuyo* (3% p/p etileno). Hasta el presente se han preparado siete mezclas con 70% p/p de PP variando las relaciones PE/COP, y cinco mezclas de PP/COP con relaciones de concentración equivalentes a las que tienen en las mezclas con PE. El mezclado se realizó en fundido, bajo atmósfera de nitrógeno, en una mezcladora de termoplásticos Brabender.

El comportamiento viscoelástico lineal de los materiales base y las mezclas fue caracterizado usando flujo oscilatorio de pequeña amplitud en una geometría de platos paralelos en atmósfera de nitrógeno. Todos los materiales y mezclas mostraron comportamiento 'termo-reológicamente simple'. La caracterización reológica, térmica y morfológica de los sistemas PP/COP indica que estos polímeros son miscibles. Por otro lado, las imágenes de microscopía electrónica de barrido de las mezclas con PE muestran una fase dispersa (de PE) en una matriz homogénea (de PP/COP) con tamaño de dominios que es afectado por el añejamiento y la presencia de COP. Las mezclas con PE 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 (y consecuente disminución de concentración de COP) debido al aumento de volumen de la fase dispersa y al menor peso relativo de los procesos de relajación del COP que tiene mayores módulos que el PE. El comportamiento viscoelástico lineal de las mezclas fue modelado usando el *modelo de Palierne* como si fueran mezclas binarias de PE y el polímero que forma la matriz. 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.

1 INTRODUCCION

Dentro de los termoplásticos, los polietilenos (PE) y polipropilenos (PP) son los materiales de mayor importancia comercial en la actualidad. En el caso del PP, es práctica habitual mezclarlo con pequeñas cantidades de PE o copolímero de propileno para mejorar sus propiedades de impacto a baja temperatura (Moore, 1996; Krentsal *et al.*, 1997; Utracki, 2002). Estas mezclas, que contienen componentes diferentes desde el punto de vista reológico y estructural, generan sistemas multifásicos con una morfología de dominios dispersos de distintas formas y tamaños.

El comportamiento reológico de mezclas 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 (Utracki, 2002). En el caso de mezclas basadas en PP y PE, 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 PE/PP, muy poca es la información que existe sobre el comportamiento reológico de estas mezclas, y el efecto que las variables estructurales de los componentes, la composición, tamaño y distribución de fases de las mezclas tienen sobre ese comportamiento. Así, por ejemplo, Santamaría y colaboradores (1985) analizaron diez mezclas de PP/LDPE y dedujeron la existencia de inmiscibilidad en todas ellas a partir de datos de viscosidad de corte. Estos autores observaron, además, un aumento importante del diámetro del extrudado que asociaron a un aumento en la elasticidad de las mezclas. Por su parte, Levij y Maurer (1988) estudiaron mezclas de PP/LLDPE y observaron que la viscosidad dinámica de las mezclas muestra desviación positiva y negativa respecto de la regla de mezclado logarítmica a bajas y altas concentraciones de PE respectivamente. Lee y su grupo (1991) estudiaron diversas mezclas de un PP de alto peso molecular con PEs de ultra-baja densidad. Todas las mezclas mostraron separación de fases con importantes diferencias de morfología en función de la relación de viscosidades de los componentes. La viscosidad compleja de las mezclas mostró desviación positiva y negativa respecto de la regla de mezclado logarítmica en rangos de baja y alta concentración de PE respectivamente. Las propiedades de impacto del PP se vieron mejoradas por el agregado del PE. 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 340 kg/mol con polidispersión de 4.5 y un PE de 140 kg/mol con polidispersión de 3.2. 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 de las mezclas 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), estos autores observaron una disminución exponencial del radio promedio de los dominios de PE desde $2.6 \pm 0.3 \mu\text{m}$ para la mezcla 80:20 hasta $1.7 \pm 0.35 \mu\text{m}$ (para las mezclas con 10 y 20% p/p de compatibilizante) y desde $1.65 \pm 0.3 \mu\text{m}$ para la mezcla 90:10 hasta $1.2 \pm 0.3 \mu\text{m}$ (para las mezclas con más de 6% p/p 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 también cae exponencialmente desde $1.72 \pm 0.25 \text{ mN/m}$ para la mezcla PP/HDPE hasta $1.25 \pm 0.20 \text{ mN/m}$ (para las mezclas con 10 y 20% p/p 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 Γ disminuye con la presencia del compatibilizante, el radio de los dominios dispersos lo hace en mayor medida. Existen, además, algunos

trabajos que analizan mezclas de PP y copolímeros etileno- α -olefinas de diversas estructuras y composiciones (D'Orazio, 1991, 1999, 2001; McNally *et al.*, 2002; Kontopoulou *et al.*, 2003).

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; Graebing *et al.*, 1993; Vinckier *et al.*, 1996; Vlasopoulou *et al.*, 1997; Souza y Demarquette, 2002a,b). 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, de 1 a 3 mN/m (Wu, 1982; Utracki, 2002; Souza y Demarquette, 2002a,b; 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; Graebing *et al.*, 1993; Jansseune *et al.*, 2000; Souza y Demarquette, 2002a; Kontopoulou *et al.*, 2003). 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.

Por otra parte, se ha observado que la organización de fases de muchas mezclas en estado fundido cambia con el paso del tiempo. El cambio en el tamaño y composición de las fases de los sistemas poliméricos inmiscibles con el tiempo se puede deber a la migración de uno o más de los componentes y/o a la coalescencia y partición de los dominios. Los efectos que el flujo tiene sobre la morfología y estabilidad de mezclas poliméricas ha sido objeto de una cantidad importante de estudios (Gahleitner, 2001; Utracki, 2002). No obstante, en la literatura sólo se pueden encontrar unos pocos trabajos que estudian el efecto del añejamiento en fundido y las condiciones de pos-procesamiento en la morfología y propiedades de mezclas (Cheng *et al.*, 1992; Feng y Hay, 1998; Xie *et al.*, 1999; Martin *et al.*, 2000; De La Torre *et al.*, 2006). Estos autores han observado cambios en la morfología inicial de mezclas poliméricas fundidas que han resultado función de la historia termo-mecánica de la muestra e incluso de la velocidad de deformación aplicada en ensayos de añejamiento en fundido con simultáneo flujo oscilatorio de pequeña amplitud.

Para reducir la escala de dispersión y estabilizar la morfología de mezclas poliméricas se utilizan diversos mecanismos de compatibilización. En el caso de mezclas de PP/PE son dos los métodos más utilizados (Moore, 1996; Van Puyvelde *et al.*, 2001; Utracki, 2002;). Uno es el agregado de copolímeros etileno-propileno y el otro es la polimerización de propileno en presencia de etileno. Este último mecanismo, frecuentemente usado a nivel industrial, genera una mezcla compleja de homopolímeros de propileno y etileno y copolímeros con distintas proporciones de los monómeros (Zacur *et al.*, 2000; De La Torre *et al.*, 2007). En ambos casos la compatibilización intensifica la dispersión e incrementa la interacción entre las fases y entre las partículas dispersas.

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 copolímero etileno-propileno (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. Hasta el presente se han considerado mezclas con concentración fija de PP (79% p/p) y cantidades variables de PE y un copolímero propileno-etileno.

2 EXPERIMENTAL

Los polímeros elegidos son un PP de *Petroquímica Cuyo S.A.I.C.* ($M_w = 330$ kg/mol; $M_w/M_n = 4.7$; viscosidad a velocidad de deformación de corte nulo, $\eta_0 = 21800$ Pa.s; tiempo de relajación de Carreau-Yasuda, $\Gamma = 0.87$ s), un PE de alta densidad de *Dow-Polisur* ($M_w = 55$ kg/mol; $M_w/M_n = 4.6$, $\eta_0 = 1400$ Pa.s; $\Gamma = 0.36$ s) y un copolímero propileno-etileno (COP) de *Petroquímica Cuyo S.A.I.C.* (3% p/p etileno; $\eta_0 = 6.050$ Pa.s; $\Gamma = 0.15$ s). Los parámetros η_0 y Γ fueron calculados por ajuste de los datos de viscosidad dinámica de los polímeros a 180°C al modelo de Carreau-Yasuda por mínimos cuadrados (Bird *et al.*, 1987).

La composición de las mezclas estudiadas se presenta en la Tabla 1 expresada en porcentaje en peso. Se han preparado hasta el momento siete mezclas con 70% p/p de PP variando las relaciones PE/COP, y mezclas de PP/COP con relaciones de concentración equivalentes a las que tienen en las mezclas con PE. Las mezclas PP/PE/COP se identifican con el nombre M7-x (donde el 7 hace referencia al 70% p/p de PP y la x a la fracción en peso de COP) mientras que las mezclas PP/COP que forman las matrices de las mezclas ternarias se denominan Ma:z:y (donde la z y la y representan la relación entre las concentraciones de PP y COP).

Nombre	% PP	% PE	% COP	Nombre	% PP	% COP
M7-0	70	30	0	Ma-70:2	97.2	2.8
M7-2	70	28	2	Ma-70:4	94.6	5.4
M7-4	70	26	4	Ma-70:6	92.1	7.9
M7-6	70	24	6	Ma-70:8	89.7	10.3
M7-8	70	22	8	Ma-70:10	87.5	12.5
M7-10	70	20	10	Ma-70:30	70	30

Tabla 1. Composición de las mezclas estudiadas

El mezclado se realizó en fundido 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. La morfología de los materiales es analizada por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo *Jeol 35CF*. Las superficies de fractura observadas se obtuvieron a temperatura de nitrógeno líquido y luego fueron tratadas químicamente para generar contraste entre las fases. Dicha técnica consiste en el ataque químico con una solución ácida de permanganato de potasio (5.4 g en 1 litro de ácido sulfúrico) durante aproximadamente 10 minutos a temperatura ambiente, y el posterior lavado. Este procedimiento es una variante del propuesto por Olley y colaboradores (1979) y Naylor y Phillips (1983). En este tratamiento, el PP es degradado más rápidamente que el PE.

El comportamiento térmico del PP, COP y la mezcla Ma-70:30 fue analizado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un equipo *Pyris1* de *Perkin-Elmer*. Los ensayos se realizaron entre 30 y 190°C utilizando una velocidad de calentamiento y posterior enfriamiento.

to de 10°C/min.

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 en un reómetro rotacional *RDA-II* de *Rheometrics*. Los módulos dinámicos son medidos en ensayos de barrido de frecuencia realizados en atmósfera de nitrógeno para evitar la degradación del material. La caracterización reológica de todos los materiales se realizó entre 180 y 208°C, previo ensayo de barrido de deformaciones a frecuencia constante para determinar el rango de comportamiento viscoelástico lineal de cada material.

3 MODELO DE PALIERNE

Existen en la bibliografía dos aproximaciones teóricas que se usan para modelar el comportamiento viscoelástico lineal de mezclas inmiscibles de dos componentes. Una da lugar a modelos fenomenológicos que incluyen la evolución de la interfase durante la deformación (Lee y Park, 1994). La otra modela las mezclas como emulsiones y toma en cuenta la viscoelasticidad de los componentes, la forma y tamaño de la fase dispersa y la tensión interfacial (Palierne, 1990; Graebling y Muller, 1990). Esta última aproximación ha sido la de mayor éxito.

Los parámetros que utiliza el *modelo de Palierne* son: el radio de los dominios de la fase dispersa (R), la fracción en volumen (ϕ) de la fase dispersa, y la tensión interfacial (Γ). Conforme a este modelo, el módulo complejo de la mezcla, $G^*(\omega)$, se calcula como,

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

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

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

donde los subíndices m y d hacen referencia a la fase matriz y la fase dispersa respectivamente, ω es la frecuencia, y ϕ_i es la fracción en volumen del componente de la fase dispersa con dominios de radio R_i .

Como se puede observar, el cálculo del módulo complejo de una mezcla necesita del conocimiento de los módulos dinámicos de sus componentes. Para ello, y con el fin de contar con curvas continuas de G_m^* y G_d^* , se modelan los módulos dinámicos de los polímeros y las mezclas PP/COP (matrices de las mezclas ternarias) con el *modelo viscoelástico lineal* (MVL) de *Maxwell* de multimodos (Bird *et al.*, 1987), lo que corresponde a:

$$G' = \eta'' \omega = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\eta_k \lambda_k \omega^2}{1 + \lambda_k^2 \omega^2} \quad \text{y} \quad G'' = \eta' \omega = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\eta_k \omega}{1 + \lambda_k^2 \omega^2} \quad (4)$$

Los coeficientes $\{\lambda_k, \eta_k\}$ que aparecen en las Ecs. (4) constituyen el espectro de relajación de

cada material y se obtienen por ajuste de las ecuaciones anteriores a los módulos dinámicos de los polímeros por el método de regresión no-lineal de Levenberg-Marquard (Press *et al.*, 1986, Bird *et al.*, 1987). En la práctica, se utiliza sólo un número finito de procesos de relajación, con lo que las sumatorias anteriores se reducen a N términos, donde λ_1 corresponde al tiempo de relajación dominante.

4 RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Mezclas binarias PP/COP

El comportamiento térmico y reológico de las mezclas binarias PP/COP fue analizado en particular con el fin de verificar la miscibilidad de estos materiales que constituirían las matrices de las mezclas ternarias con PE. La Figura 1 muestra los termogramas de cristalización del PP, COP y la mezcla Ma-70:30. Esta fue seleccionada por ser la que contiene mayor proporción de COP y ya que es de esperar que las otras mezclas binarias presenten un comportamiento semejante. Se puede observar que el PP y el COP presentan exotermas de cristalización ubicadas en rangos de temperaturas muy distintos con valores máximos en 123 y 90°C respectivamente. Por su parte, la mezcla presenta una única exoterma de cristalización localizada en un rango de temperaturas levemente inferior a la del PP con un máximo cercano a 119°C, lo que indica que los dos polímeros co-cristalizan a partir de una mezcla miscible en el estado fundido.

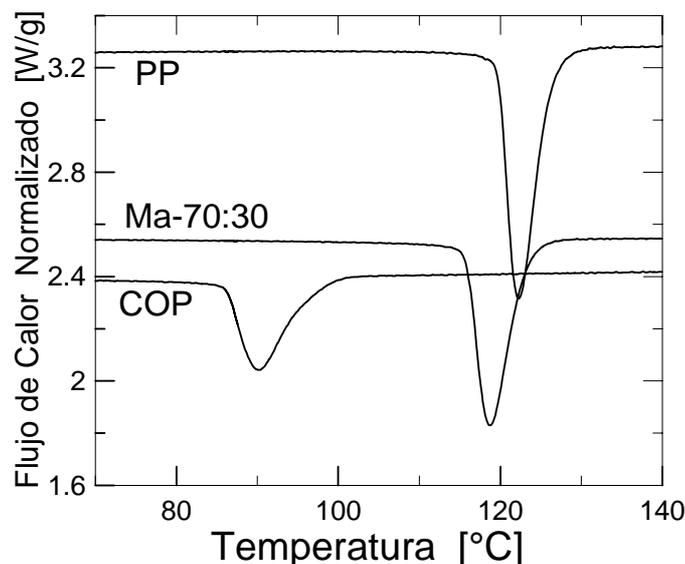


Figura 1. Termogramas de cristalización del PP, COP y la mezcla Ma-70:30.

Por otra parte, en la Figura 2 se presentan los datos de módulo elástico, $G'(\omega)$ y viscosidad dinámica, $\eta'(\omega) = G''/\omega$, de los tres polímeros y las mezclas binarias PP/COP medidos a 180°C en función de la frecuencia. Como se puede observar, a esta temperatura el PE es el material con propiedades reológicas de menor valor, mientras que el PP es el más viscoso y elástico. El COP exhibe módulos con valores intermedios entre los de estos dos polímeros.

Las mezclas, por su parte, presentan módulos cercanos al del PP que, en todo el rango de frecuencias, se ubican ordenadamente entre las curvas de este polímero y el COP de acuerdo a la composición de los materiales. Es más, los datos reológicos de las mezclas cumplen con la regla de mezclado logarítmica (Utracki, 2002). Este comportamiento reológico sugiere que las

mezclas binarias PP/COP son sistemas miscibles, coincidiendo con los resultados de calorimetría.

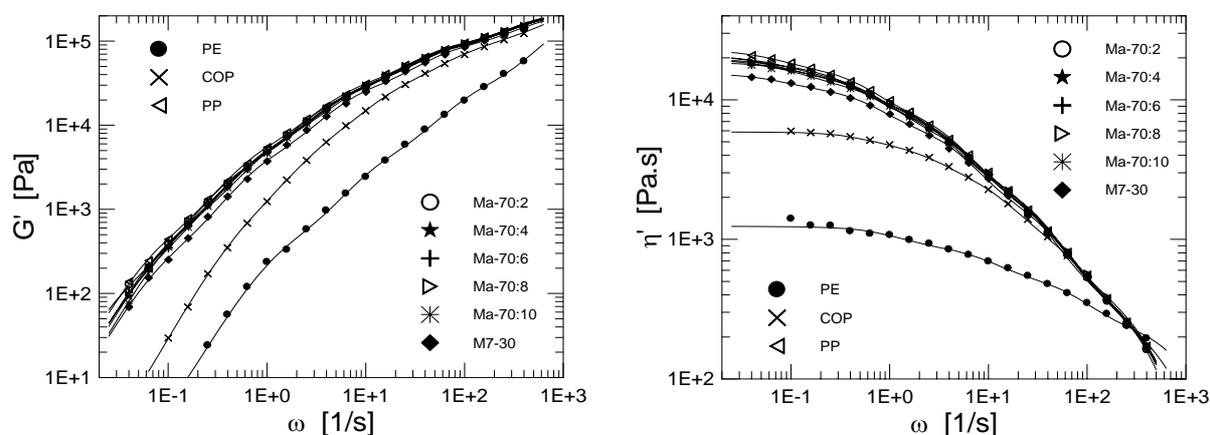


Figura 2. Módulos dinámicos de los tres polímeros base y de las mezclas PP/COP medidos a 180°C. Las líneas sólidas corresponden a las predicciones del MVL (Ecs. (4)) usando los espectros de relajación calculados a partir de estos datos.

4.2 Análisis Morfológico de Mezclas Ternarias

La morfología de todas las mezclas que incluyen PE se caracteriza por presentar dominios dispersos de PE en una matriz de PP/COP con una estructura típica de poliolefinas inmiscibles (Utracki, 2002; 19 de SAM 2003). Las micrografías que se presentan en la Figura 3 muestran la morfología de las mezclas sin COP (izquierda) y con 2% p/p de COP (derecha) tal como se obtienen de la mezcladora. En ambas micrografías se pueden apreciar pequeños dominios dispersos de PE que se distinguen como zonas más claras. Sin embargo el aspecto no es el mismo. En el caso de la muestra con COP, los dominios toman una forma tipo "collar", esto es, son más delgados, alargados y constituidos por pequeñas esferas interconectadas. Este tipo de estructura de dominios de PE se repite en todas las mezclas con COP mostrando que aún una pequeña concentración de compatibilizante afecta apreciablemente la estructura de las mezclas PP/PE.

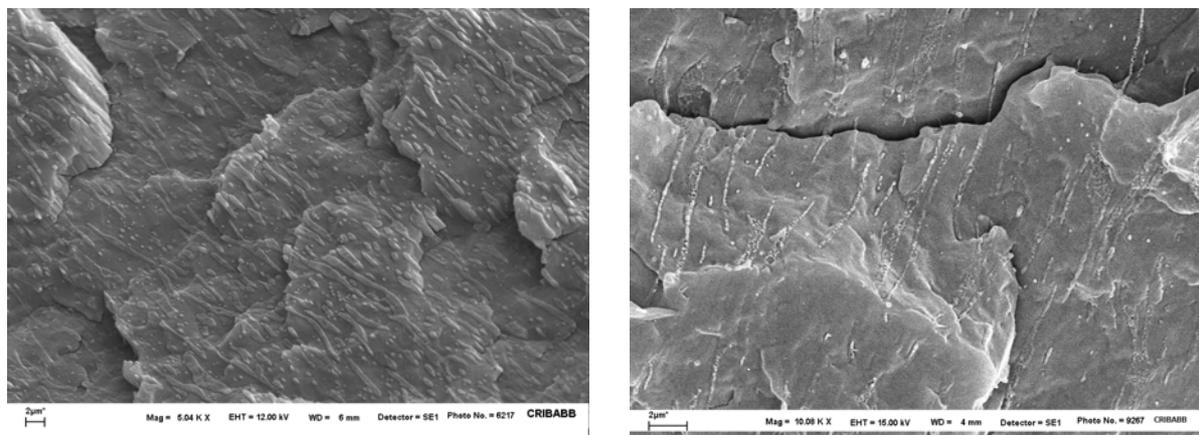


Figura 3. Micrografías de las mezclas M7-0 (izquierda) y M7-2 (derecha) tal como salen de la mezcladora.

Todas las mezclas mostraron un cambio en la estructura de fases cuando las mismas fueron mantenidas en estado fundido. La Figura 4 muestra las morfologías finales de los seis materiales añejados. Las muestras analizadas corresponden a materiales utilizados en los ensayos

reológicos en los que se realizan una serie de barridos de frecuencia con aumento escalonado de temperatura entre 180 y 208°C. Considerando que cada barrido de frecuencia insume aproximadamente 15 min, una muestra sometida a esta secuencia de ensayos soporta un añejamiento total de unos 100 min. Cabe señalar que, a pesar del cambio observado en la organización de fases, los módulos dinámicos medidos en el barrido de frecuencias inicial (efectuado a 180°C) resultan prácticamente indistinguibles de los obtenidos en el barrido de frecuencias final (también a 180°C), realizado luego de la secuencia de ensayos a distintas temperaturas con el fin de analizar el efecto del añejamiento sobre la caracterización reológica de las mezclas.

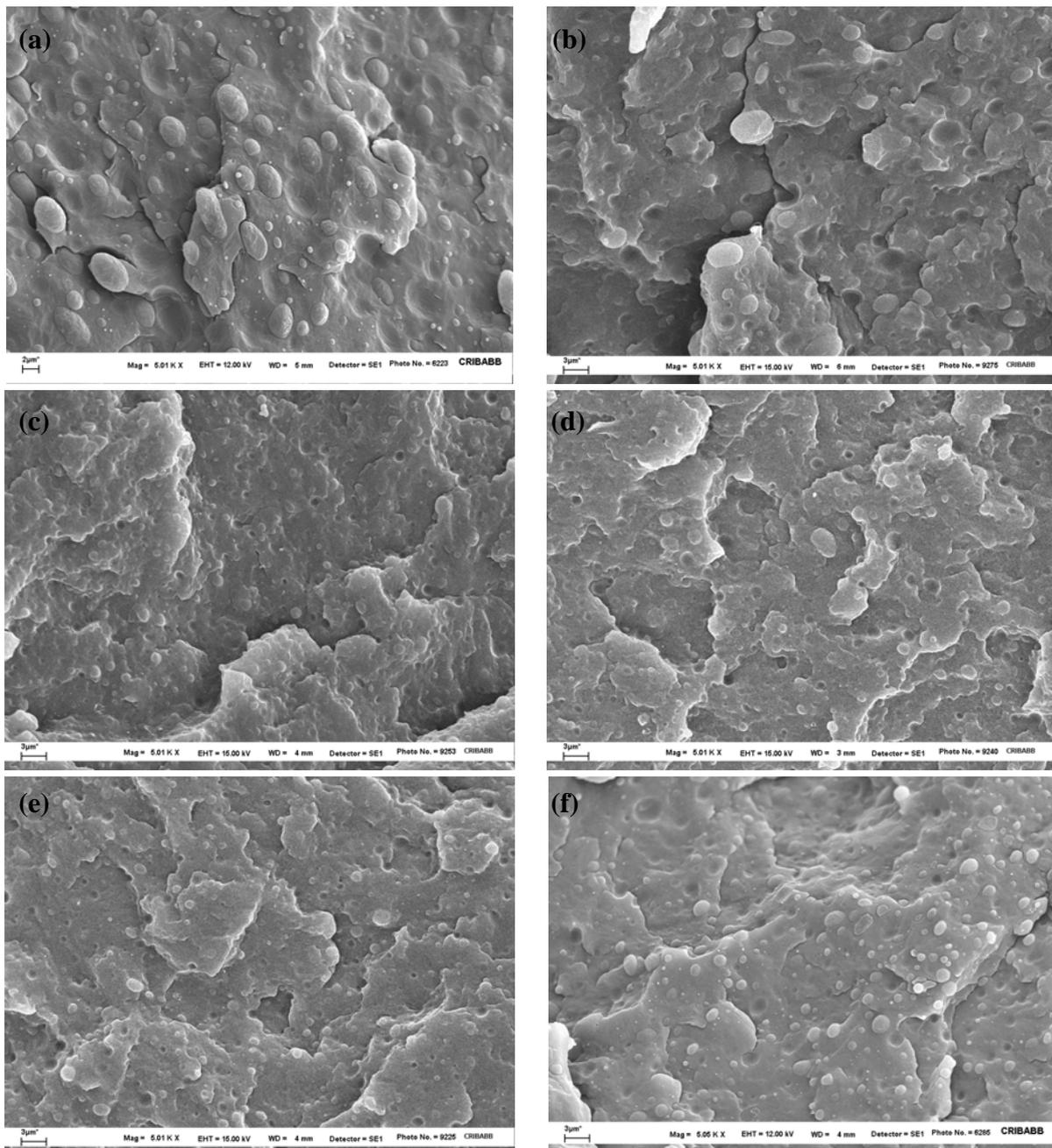


Figura 4. Micrografías de las mezclas M7-0 (a), M7-2 (b), M7-4 (c), M7-6 (d), M7-8 (e) y M7-10 (f) usadas en ensayos reológicos (muestras añejadas en estado fundido durante ~100 min). Todas las imágenes fueron obtenidas con la misma magnificación.

En todos los casos, los dominios dispersos han tomado forma esferoidal y con aparente aumento de tamaño respecto de las muestras frescas. Por otra parte, y aunque en todos los casos se observa una dispersión importante de tamaños, los diámetros máximos aumentan con la disminución de la concentración de COP y consecuente aumento de la concentración de PE. Las mezclas M7-0 y M7-2 presentan dominios de PE que alcanzan tamaños de $\sim 3 \mu\text{m}$, mientras que en las mezclas M7-8 y M7-10, los diámetros máximos son de $\sim 2 \mu\text{m}$.

4.3 Análisis Reológico

En la Figura 5 se muestran los datos dinámicos de las mezclas con PE, medidos a 180°C . Como referencia, las figuras incluyen los datos de los tres polímeros (en líneas negras) y de las matrices PP/COP (en líneas grises) ya presentados en la Figura 2. Todos los materiales muestran el comportamiento típico de mezclas inmiscibles, con módulos elásticos que a bajas frecuencias 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 interfaces. Por otra parte, se

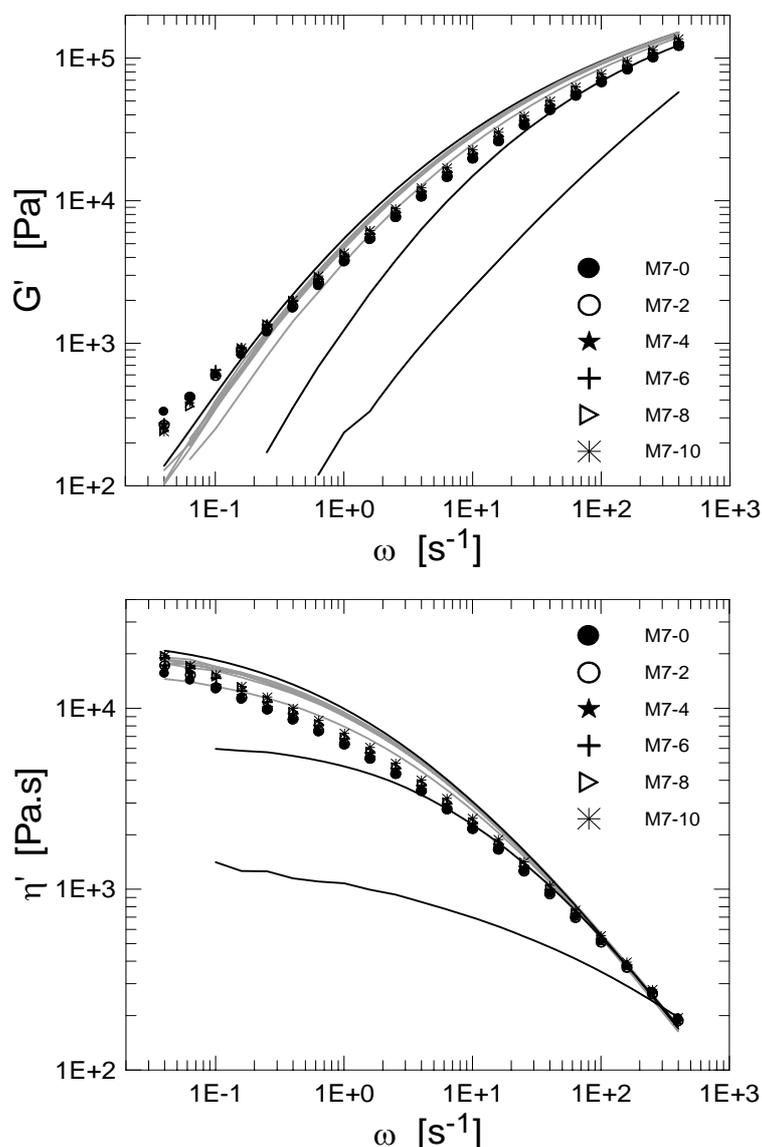


Figura 5 - Módulos dinámicos de las mezclas ternarias en función de la frecuencia a 180°C .

puede observar que, mientras que a intermedias y altas frecuencias, los módulos disminuyen gradualmente con el aumento de concentración de PE (componente de menor elasticidad y viscosidad), a bajas frecuencias, el comportamiento es el inverso, y cuanto mayor es la concentración de PE (y consecuente menor proporción de COP) mayor es el módulo elástico. Esto es consecuencia del efecto que la presencia de COP tiene sobre el tamaño de la fase dispersa y las propiedades de la interfase.

Como ya se dijera, la caracterización reológica de todos los materiales se realizó mediante barridos de frecuencia efectuados a distintas temperaturas, en el rango entre 180 y 208°C. La comparación de los datos obtenidos a distintas temperaturas muestra que, en todos los casos, las curvas de los módulos resultan 'similares'. Esto significa que tanto los polímeros como sus mezclas son 'termo-reológicamente simples' y que el principio de superposición tiempo-temperatura es aplicable en el rango de temperaturas considerado. Como ejemplo en la Figura 6 se muestran las curvas maestras del ángulo de desfasaje, $\delta = G''/G'$, de los tres polímeros y las mezclas sin COP y con la mayor cantidad de compatibilizante (la M7-10). La dependencia con la temperatura de los factores de corrimiento a_T usados para construir las curvas maestras de los módulos es de tipo Arrhenius (Bird *et al.*, 1987). En la Tabla 2 se listan los valores de la energía de activación de flujo, ΔH , asociada al modelo de Arrhenius, que se obtuvo para cada material. De acuerdo con la literatura, las energías de activación de flujo del PP y el PE de alta densidad son de 43 ± 3 kJ/mol y 26 ± 3 kJ/mol, respectivamente. Los valores obtenidos en este trabajo para los homopolímeros se hallan en concordancia con esos resultados. Los valores de las energías de activación de las mezclas indican que el PP tiene un efecto dominante en el comportamiento térmico de estos materiales.

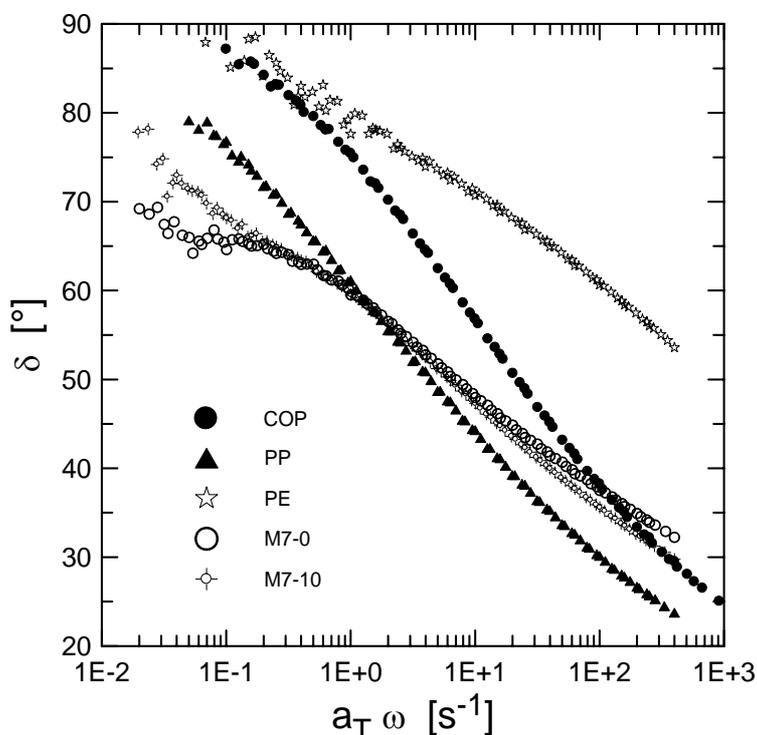


Figura 6 - Curvas maestras del ángulo de desfasaje de los polímeros y dos mezclas. Temperatura de referencia, $T_0 = 180^\circ\text{C}$.

En cuanto al modelado, en primer lugar fue necesario calcular los espectros discretos de tiempos de relajación $\{\eta_k, \lambda_k\}$ de todos los materiales. Esto se realizó a partir de los datos dinámicos de los polímeros y las matrices PP/COP a 180°C (Figura 2) por ajuste de los datos

experimentales de G' y G'' a las Ecs. (4) mediante regresión no-lineal. Para ello se utilizaron 5 modos de relajación. La Figura 7 presenta los valores obtenidos de los parámetros $\{\eta_k, \lambda_k\}$ de todos los materiales base. Las predicciones de los módulos dinámicos a partir de las Ecs. (4) usando esos espectros se incluyen en la Figura 2 mediante líneas sólidas. Estas predicciones son luego utilizadas en el *modelo de Palierne* para calcular los módulos complejos de la fase dispersa (G_d^*) y las matrices (G_m^*). En este sentido, cabe aclarar, que las predicciones del *modelo de Palierne* asumirán que todo el PP y COP de las mezclas ternarias están distribuidos homogéneamente en las correspondientes matrices y que todo el PE forma la fase discreta de pequeños dominios esferoidales.

Material	ΔH [kJ/mol]
PP	44.3
PE	33.1
COP	44.3
M7-0	45.0
M7-2	43.6
M7-4	47.2
M7-6	48.5
M7-8	44.3
M7-10	46.1

Tabla 2. Energías de activación de flujo de los polímeros y las mezclas

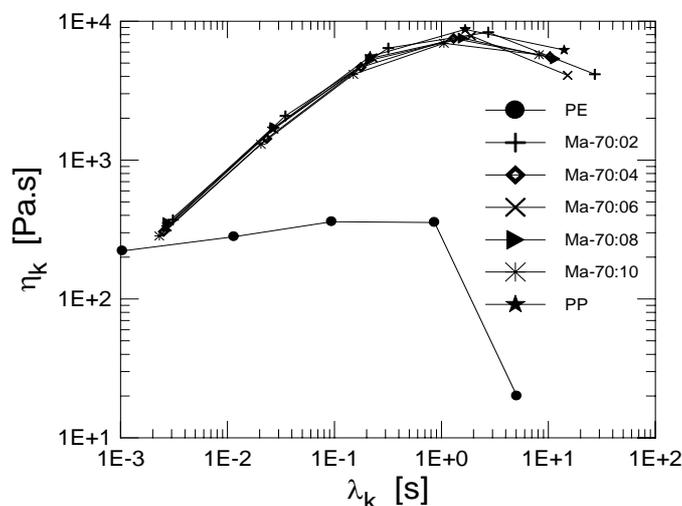


Figura 7 - Coeficientes $\{\eta_k, \lambda_k\}$ obtenidos por ajuste de los datos de la Figura (2) a las Ecs. (4).

La Figura 8 presenta un detalle de las predicciones del *modelo de Palierne* para la mezcla M7-6 en la que se muestran las curvas obtenidas utilizando distintos valores del parámetro Γ/R . En la misma figura se incluyen los módulos del PE y la matriz Ma-70:24 predichos por las Ecs. (4). Esta figura evidencia la necesidad de utilizar una distribución de tamaños de dominios (no contemplado en este trabajo) que deberían calcularse mediante un análisis estadístico de las imágenes de SEM. Igualmente, la figura muestra la sensibilidad del modelo al parámetro Γ/R y que es posible seleccionar un valor óptimo que representa el comportamiento reológico del conjunto. Por otra parte, este valor permite calcular R , un radio promedio representativo del tamaño de la fase dispersa. En este caso sería Γ/R de ~ 1900 Pa.

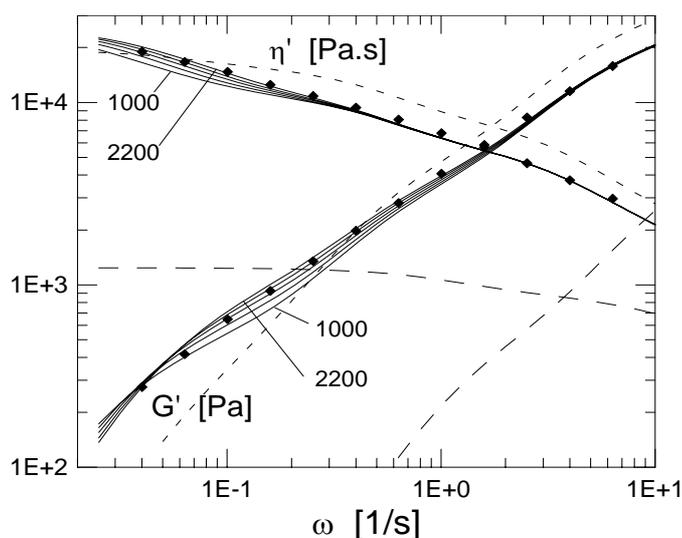


Figura 8. Detalle del comportamiento reológico a frecuencias bajas e intermedias de la mezcla M7-6. Símbolos: datos experimentales. Curvas de trazos: módulos dinámicos de los componentes, PE (— · —) y Ma-70:24 (- - -) predichos por el MVL con espectros discretos de tiempos de relajación. Curvas sólidas: predicciones del *modelo de Palierne* con Γ/R entre 1000 y 2200 Pa (cada 300 Pa).

La Figura 9 muestra los datos reológicos de cada mezcla (con símbolos) y las correspondientes predicciones del *modelo de Palierne* con el valor de Γ/R que mejor ajusta cada conjunto de datos experimentales. En cada figura se incluye, con líneas de trazos, las curvas de módulos predichas por las Ecs. (4) para el PE y la correspondiente matriz. Al observar estas figuras, se deduce que el *modelo de Palierne* logra representar muy bien la dinámica del sistema PP/COP/PE.

Los parámetros Γ/R utilizados en el ajuste se listan en la Tabla 3 junto con dos conjuntos de valores de diámetros de los dominios dispersos calculados a partir de ellos. El primer conjunto ($D^{(1)}$) resulta de asumir una tensión interfacial constante de 1 mN/m y el otro ($D^{(2)}$) se obtiene usando los valores de tensión interfacial calculados por Souza y Demarquette (2002b) para polímeros similares y un terpolímero etileno-propileno-dieno como compatibilizante. A pesar de la evidente dispersión de tamaños de dominios que existe en todas las mezclas, los valores de diámetros promedio de fase dispersa que se obtienen y la tendencia que estos datos muestran (radios promedios que disminuyen con el aumento de concentración de COP) resultan

Material	Γ/R [Pa]	$D^{(1)}$ [μm]	$D^{(2)}$ [μm]
M7-0	1000	2.0	3.45
M7-2	1200	1.65	2.3
M7-4	1400	1.42	1.8
M7-6	1900	1.05	1.3
M7-8	2100	0.95	1.15
M7-10	2300	0.85	1.05

Tabla 3. Parámetro Γ/R usado en el ajuste del *modelo de Palierne* a los datos reológicos, y estimaciones de radio promedio de la fase dispersa. $D^{(1)}$: radios estimados con Γ constante de 1 mN/m. $D^{(2)}$: radios estimados utilizando los valores de Γ calculados por Souza y Demarquette (2002b)

altamente satisfactorios y muy de acuerdo con las observaciones experimentales. Es más, los valores de diámetro calculados están más de acuerdo con un valor prácticamente constante de

tensión interfacial que con una disminución exponencial como la calculada por Souza y De-marquette (2002b) para el sistema PP(340 kg/mol)/PE(140 kg/mol)/EPDM(320 kg/mol).

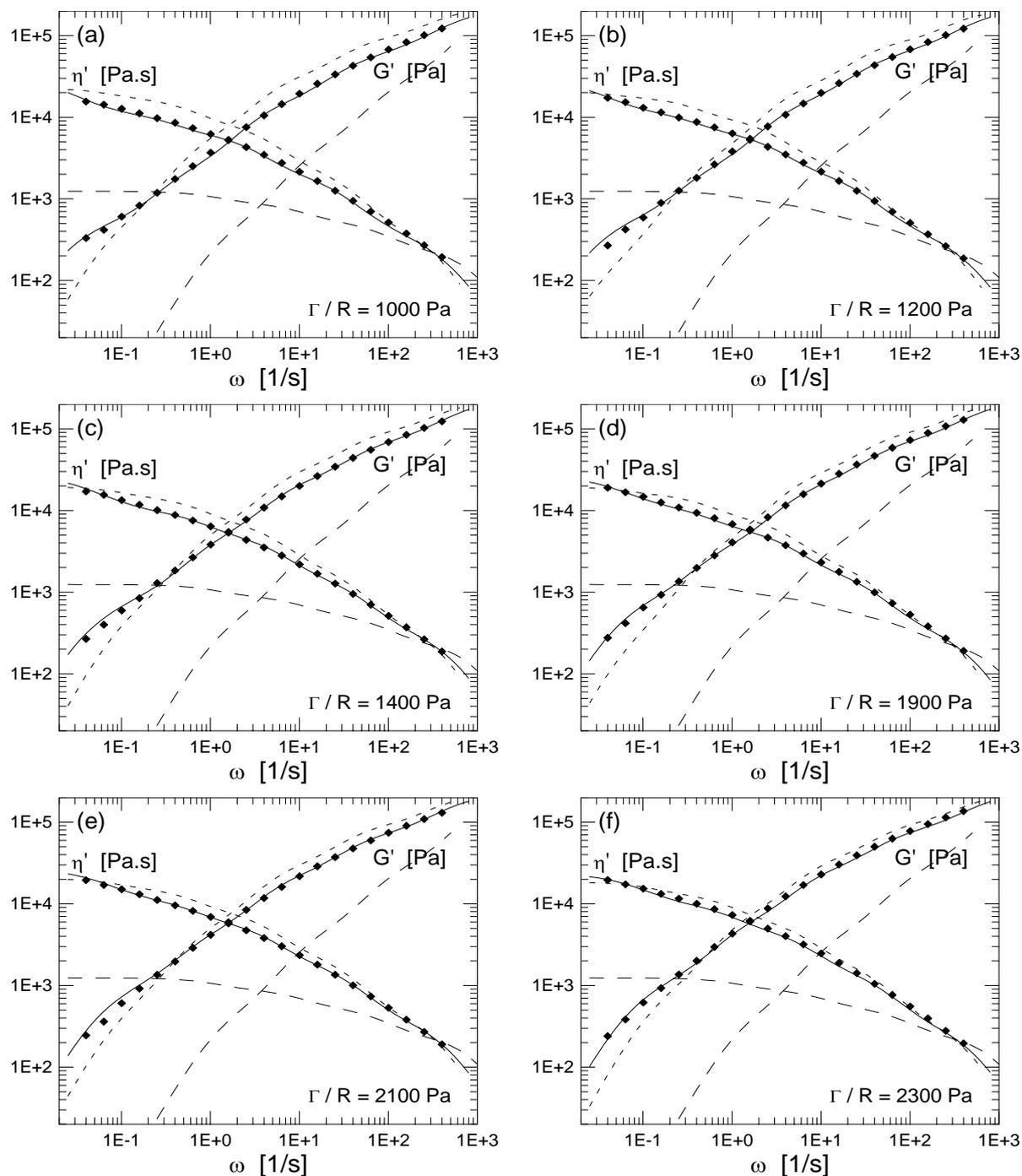


Figura 9. Comparación de datos dinámicos de las mezclas M7-0 (a), M7-2 (b), M7-4 (c), M7-6 (d), M7-8 (e) y M7-10 (f) y predicciones del *modelo de Palierne*. Símbolos: datos experimentales. Curvas de trazos: módulos dinámicos de PE (—) y matrices (- - -) predichos por el MVL con los correspondientes espectros de tiempos de relajación. Curvas sólidas: predicciones del *modelo de Palierne* con el valor de Γ/R indicado.

5 CONCLUSIONS

En el presente trabajo se analiza la relación entre la morfología de fases y el comportamiento viscoelástico lineal de mezclas con 70% en peso de PP y relaciones variables de PE y un copolímero con 3% p/p de etileno. Los resultados muestran que el PP y el copolímero forman un sistema miscible, mientras que el PE siempre forma dominios dispersos en todo el rango de concentraciones considerado (2 a 30% p/p).

La estructura de fases de las mezclas con PE cambia durante el añejamiento en estado fundido respecto de la que se observa en las muestras tal como se obtienen de la mezcladora. La presencia de COP influye en el tamaño final de los dominios dispersos que presentan un diámetro máximo de aproximadamente la mitad para la máxima concentración de COP utilizada (10% p/p) respecto de la mezcla sin compatibilizante.

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. Esto es, los módulos medidos en el primer barrido de frecuencias resultan prácticamente indistinguibles de los medidos al final del añejamiento en las condiciones utilizadas en el presente estudio. Por otro lado, las mezclas con PE 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 (y consecuente disminución de concentración de COP) debido al aumento de volumen de la fase dispersa y al menor peso relativo de los procesos de relajación del COP que tiene mayores módulos que el 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/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. Aunque en este trabajo no se tuvo en cuenta al realizar el modelado la dispersión de tamaños de dominios que existe en las mezclas, los valores de diámetros promedio de fase dispersa que se observan y la tendencia que estos datos muestran, resultan altamente satisfactorios y muy de acuerdo con las observaciones experimentales. De hecho, los valores de diámetro calculados son similares a los observados cuando se contempla un valor constante de tensión interfacial de aproximadamente 1 mN/m. El trabajo se continuará analizando mezclas con concentración variable de PP y COP y manteniendo constante la concentración de 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.
- Cheng, T.W., Keskkula, H., y Paul, D.R., Effect of melt annealing on the morphology and properties of polycarbonate blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 45 :1245-1263 (1992)
- 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, 1991.
- 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.
- Feng, Y., y Hay, J.N., Phase separation in a commercial block propylene-ethylene copolymer. *Polymer*, 39:5277-5280, 1998.
- Gahleitner, M., Melt rheology of polyolefins. *Progress in Polymer Science*, 26:895-944, 2001.
- Graebing, D., y Muller, R., Rheological behavior of polydimethylsiloxane polyoxyethylene blends in the melt. Emulsion model of two viscoelastic liquids. *Journal of Rheology*, 74:197-205, 1990.
- Graebing, 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- α -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 α -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.
- Lee, H.M., y Park, O.O., Rheology and dynamics of immiscible polymer blends. *Journal of Rheology*, 38:1405-1425, 1994.
- 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.
- Martin, P., Carreau, P., Favis, B., y Jérôme, R., Investigating the morphology/rheology interrelationships in immiscible polymer blends. *Journal of Rheology*, 44:569-582, 2000.
- 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.
- 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.
- 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.
- Van Puyvelde, P., Velankar, S., y Moldenaers P., Rheology and morphology of compatibilized polymer blends. *Current opinion in Colloid & Interfase Science*, 6:457-463, 2001.
- Wu, S., *Polymer Interfase and Adhesion*. Marcel Dekker Inc., 1982.
- Xie, X.M., Chen, T., Zhang, Z.M., Tanioka, A., Matsuoka, M., y Takemura, K., Controls of gradient morphology and surface properties of polymer blends. *Macromolecules*, 32:4424-4429, 1999.
- Zacur, R., Goizueta, G., y Capiati, N., Dispersed phase morphology of impact PP copolymers. Effect of blend composition as determined by TREF. *Polymer Engineering and Science*, 40:1921-1930, 2000.