

MEZCLAS MULTICOMPONENTES DE POLIOLEFINAS/PS  
SIN COMPATIBILIZAR: REOLOGÍA, PROCESAMIENTO Y  
CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y MECÁNICA

---

LILIANA GONZÁLEZ GÓMEZ

---

MEZCLAS MULTICOMPONENTES DE POLIOLEFINAS/PS  
SIN COMPATIBILIZAR: REOLOGÍA, PROCESAMIENTO Y  
CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y MÉCANICA

LILIANA GONZÁLEZ GÓMEZ



Trabajo de grado presentado para optar al título de  
Magister en Ingeniería.

Dirigido por:  
PhD. Mónica Lucía Álvarez Láinez

Maestría en Ingeniería  
Universidad EAFIT  
Medellín

2012

*“La vida del naturalista sería dichosa si solo tuviera que observar, sin escribir nunca”  
Charles Darwin.*

## INDICE GENERAL

---

RESUMEN	1
I. INTRODUCCIÓN	3
II. OBJETIVOS	5
2.1 <i>Objetivo general</i> .....	5
2.2 <i>Objetivos específicos</i> .....	5
III. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	6
3.1 <i>Mezclas de Polímeros</i> .....	6
3.2 <i>Panorama General de las Poliolefinas</i> .....	7
3.2.1 <i>Mezclas de Poliolefinas</i> .....	9
3.3 <i>Termodinámica de Mezclas de Polímeros</i> .....	12
3.4 <i>Compatibilización de Mezclas Poliméricas</i> .....	14
3.5 <i>Relación entre Reología, Morfología y Propiedades Físicas en Mezclas de Polímeros Inmiscibles</i> .....	17
3.5.1. <i>Tipos de Morfología de Fase y su Relación con las Propiedades Físicas</i> . .....	18
3.5.1.1. <i>Morfología Matriz – Gotas</i> .....	20
3.5.1.2. <i>Morfología Matriz-Fibras</i> .....	20
3.5.1.3. <i>Morfología Co-continua</i> .....	21
3.5.1.4. <i>Morfología Matriz-Gotas Compuestas</i> .....	23
3.5.2 <i>Microreología de las Mezclas</i> .....	23
3.5.2.1 <i>Efectos de Viscoelasticidad y Coalescencia</i> .....	28
IV. MATERIALES Y MÉTODOS	30
4.1 <i>Descripción de materiales utilizados</i> .....	30
4.2 <i>Metodología de fabricación de mezclas</i> .....	30
4.2.1. <i>Mezclas ternarias de poliolefinas: Equipo de mezclado y condiciones de proceso</i> .....	30
4.2.1.1. <i>Diseño Experimental</i> .....	31
4.2.2. <i>Mezclas cuaternarias de Poliolefinas/PS: Equipo de mezclado, condiciones de proceso</i> .....	33
4.2.2.1 <i>Procedimiento Experimental</i> .....	34
4.3 <i>Métodos de caracterización y condiciones de ensayo</i> .....	35
4.3.1 <i>Análisis térmico de la materia prima</i> .....	35
4.3.2. <i>Caracterización reológica</i> .....	35
4.3.3 <i>Caracterización morfológica</i> .....	36
4.3.4. <i>Caracterización mecánica</i> .....	38
4.3.4.1 <i>Procedimiento de prensado de las probetas</i> .....	38
V. RESULTADOS Y DISCUSIONES	39
5.1 <i>Análisis térmico de materias primas</i> .....	39

5.1.1. Análisis de Composición .....	40
<i>5.2 Mezclas ternarias de Poliolefinas.</i> .....	42
5.2.1. Analisis reológico. ....	42
5.2.1.1 Reometría de torque.....	42
5.2.1.2 Reometría rotacional .....	45
5.2.2. Análisis morfológico.....	46
5.2.3. Análisis mecánico.....	48
5.2.4. Análisis estadístico y optimización de superficies de respuesta. ....	50
5.2.4.1. Verificación de los supuestos.....	50
5.2.4.2. Análisis de Varianza ANOVA .....	51
5.2.4.3 Metodología de Superficie de respuesta y optimización del Diseño. .....	53
<i>5.3 Mezclas Cuaternarias de Poliolefinas/PS</i> .....	57
5.3.1 Mezclas Cuaternarias Vírgenes.....	57
5.3.1.1. Análisis morfológico para las mezclas producidas con la secuencia de mezclado SM1 y su relación con el comportamiento reológico de los componentes. ....	57
5.3.1.2. Análisis morfológico para las mezclas producidas con la secuencia de mezclado SM2 y su relación con el comportamiento reológico de los componentes. ....	60
5.3.1.3. Análisis morfológico para las mezclas producidas con la secuencia de mezclado SM3 y su relación con el comportamiento reológico de los componentes. ....	62
5.3.1.4. Análisis de imagen y medición de microestructura.....	65
5.3.1.5. Efecto de la elasticidad de los componentes.....	69
5.3.1.6. Análisis Mecánico.....	71
5.3.2 Mezclas Cuaternarias Recicladas.....	75
5.3.2.1. Análisis morfológico para las mezclas producidas con la secuencia de mezclado SM1 y su relación con el comportamiento reológico de los componentes. ....	75
5.3.2.2. Análisis morfológico para las mezclas producidas con la secuencia de mezclado SM2 y su relación con el comportamiento reológico de los componentes. ....	77
5.3.2.3. Análisis morfológico para las mezclas producidas con la secuencia de mezclado SM3 y su relación con el comportamiento reológico de los componentes .....	78
5.3.2.4. Análisis de imagen y medición de microestructura.....	80
5.3.2.5. Efecto de la elasticidad de los componentes.....	83
5.3.2.6. Análisis Mecánico.....	84
 CONCLUSIONES .....	 87
REFERENCIAS .....	90

## LISTA DE FIGURAS

---

<b>Figura 3.1.</b> Unidades estructurales de poliolefinas homopolímeros .....	8
<b>Figura 3.2.</b> Esquema de las estructuras moleculares de LDPE, LLDPE, HDPE y UHMWPE .....	10
<b>Figura 3.3.</b> Esquema de los cambios morfológicos de las partículas dispersas en función de las energías de interacción entre dos polímeros.....	14
<b>Figura 3.4.</b> Esquema de la reacción de alquilación F-C. ....	15
<b>Figura 3.5.</b> Efecto del copolímero SEB en la morfología de la mezcla PS/PP/HDPE 10/45/45: (a) Sin compatibilizar y (b) Con un 1% SEB. ....	16
<b>Figura 3.6.</b> Relaciones entre procesamiento, morfología y propiedades durante la preparación de mezclas de polímeros. Gráfica modificada de Radusch H.J. ....	18
<b>Figura 3.7.</b> Correspondencia entre morfologías principales y propiedades físicas. ....	19
<b>Figura 3.8.</b> Representación esquemática de la evolución morfológica en una mezcla binaria con respecto a la fracción volumétrica de los componentes. Gráfica modificada de Favis. ....	23
<b>Figura 3.9.</b> Estados de deformación de la gota en medio Newtoniano bajo la influencia de flujos de cizalladura con respecto a la relación de viscosidades. ...	26
<b>Figura 3.10.</b> Curva máster de deformación de la fase dispersa en función del número capilar y la relación de viscosidad. Ajuste de la curva de Grace. ....	27
<b>Figura 3. 11.</b> Representación esquemática de los planteamientos teóricos que explican el proceso de coalescencia. ....	29
<b>Figura 4.1.</b> Representacion geométrica del diseño simplex centroide con vértices. ....	31
<b>Figura 4.2.</b> Configuración del husillo utilizado para el procesamiento de las mezclas.....	34
<b>Figura 4.3.</b> Esquema secuencia de mezclado para la preparación de mezclas cuaternarias .....	35
<b>Figura 5.1.</b> Termograma del segundo ciclo de calentamiento para el LDPEr.....	40
<b>Figura 5.2.</b> Reometrías de torque para los polímeros puros constituyentes .....	43
<b>Figura 5.3.</b> Reometrías de torque de las siete mezclas ternarias PP/HDPE/LDPE. ....	44
<b>Figura 5.4.</b> Viscosidad de los materiales como una función de la velocidad de cizalladura, medida a 200°C.....	45
<b>Figura 5.5.</b> Morfologías obtenidas para las siete mezclas ternarias de poliolefinas preparadas a través del mezclado en un reómetro de torque.....	47
<b>Figura 5.6.</b> Módulo elástico en flexión para los componentes puros y sus respectivas mezclas ternarias (PP/HDPE/LDPE).....	49
<b>Figura 5.7.</b> Resistencia máxima a la flexión para los componentes puros y sus respectivas mezclas ternarias (PP/HDPE/LDPE). ....	49

<b>Figura 5.8.</b> Superficie de respuesta estimada con la transformación de la variable ( $\ln(x)$ ), para el modulo elástico en donde se obtienen los valores óptimos de PP, HDPE y LDPE. ....	54
<b>Figura 5.9.</b> Superficie de respuesta estimada para la resistencia a la flexión con la transformación de la variable ( $1/x$ ), en donde se obtienen los valores óptimos de PP, HDPE y LDPE. ....	55
<b>Figura 5.10.</b> Viscosidades de los materiales puros como una función de la velocidad de cizalladura, medidas a 200°C. ....	57
<b>Figura 5.11.</b> Morfologías obtenidas para las mezclas cuaternarias preparadas a través del mezclado simultaneo de los cuatro componentes: (a) SM1 5 % PS y (a') SM1 10% PS. ....	59
<b>Figura 5.12.</b> Viscosidades de las mezclas binarias HDPE/LDPE y PP/PS como una función de la velocidad de cizalladura, medidas a 200°C. (*5% PS y *10% PS se refieren a las mezclas binarias de PP/PS que proveen 5 y 10 % de PS a las mezclas cuaternarias finales) .....	60
<b>Figura 5.13.</b> Morfologías obtenidas para las mezclas cuaternarias preparadas a través del mezclado de las mezclas binarias HDPE/LDPE y PP/PS: (a) SM2 5% PS y (a') SM2 10% PS. ....	61
<b>Figura 5.14.</b> Viscosidades de la mezcla ternaria HDPE/LDPE/PP y del PS puro como una función de la velocidad de cizalladura, medidas a 200°C. ....	62
<b>Figura 5.15.</b> Morfologías obtenidas para las mezclas cuaternarias preparadas mediante el mezclado de la mezcla ternaria HDPE/LDPE/PP con el PS: (a) SM3 5 % PS y (a') SM3 10% PS. ....	63
<b>Figura 5.16.</b> Morfologías de las mezclas cuaternarias con 10% de PS, preparadas con tres diferentes secuencias de mezclado (X5000): (a) SM1 10%; (b) SM2 10% y (c) SM3 10% y (c) mezcla ternaria cuya composición fue utilizada para preparar las mezclas cuaternarias. ....	64
<b>Figura 5.17.</b> Morfología de la mezcla cuaternaria SM3 10% PS, preparada mediante el mezclado de la mezcla ternaria HDPE/LDPE/PP con el PS. ....	65
<b>Figura 5.18.</b> Distribuciones de tamaño de partícula de la fase dispersa de PS en función de las secuencias de mezclado utilizadas: (a) mezclas cuaternarias con 5% de PS y (b) mezclas cuaternarias con 10% de PS. ....	68
<b>Figura 5.19.</b> Promedios de diámetros de gotas $d_n$ y $d_v$ como función de la secuencia de mezclado y el contenido de PS. ....	68
<b>Figura 5.20.</b> Esquema de ruptura de una fibra larga en gran número de gotas pequeñas .....	69
<b>Figura 5.21.</b> Módulos de almacenamiento o elasticidad ( $G'$ ) como función de la frecuencia para los materiales puros, medidos a 200°C. ....	70
<b>Figura 5.22.</b> Módulo de elasticidad en flexión para los componentes puros, la mezcla ternaria de poliolefinas denotada como óptimo y todas las mezclas	

cuaternarias preparadas mediante las diferentes secuencias de mezclado con 5 y 10% en peso de PS. ....	71
<b>Figura 5.23.</b> Resistencia a la flexión para los componentes puros, la mezcla ternaria de poliolefinas denotada como óptimo y todas las mezclas cuaternarias preparadas mediante las diferentes secuencias de mezclado con 5 y 10% en peso de PS.....	72
<b>Figura 5.24.</b> Morfologías de las mezclas cuaternarias después del moldeo por compresión: (a) SM3 5% PS y (b) SM2 10% PS .....	74
<b>Figura 5.25.</b> Viscosidades de los materiales reciclados como una función de la velocidad de cizalladura, medidas a 200°C. ....	76
<b>Figura 5.26.</b> Morfología de la mezcla cuaternaria reciclada con 10 % de PS preparada a través del mezclado simultaneo de los cuatro componentes: (a) 2000x y (a') 5000x. ....	76
<b>Figura 5.27.</b> Viscosidades de las mezclas binarias recicladas HDPE/LDPE y PP/PS como una función de la velocidad de cizalladura, medidas a 200°C. (*10% PS se refiere a la mezcla binaria de PP/PS que provee 10 % de PS a la mezcla cuaternaria final). ....	77
<b>Figura 5.28.</b> Morfología de la mezcla cuaternaria reciclada con 10 % de PS preparada a través del mezclado de las mezclas binarias HDPE/LDPE y PP/PS: (a) 2000x y (a') 5000x .....	78
<b>Figura 5.29.</b> Viscosidades de la mezcla ternaria HDPE/LDPE/PP y del PS puro como una función de la velocidad de cizalladura, medidas a 200°C. ....	79
<b>Figura 5.30.</b> Morfología de la mezclas cuaternaria reciclada preparada mediante el mezclado de la mezcla ternaria HDPE/LDPE/PP con el PS: (a) a) 2000x y (a') 5000x.....	80
<b>Figura 5.31.</b> Promedios de diámetros de particular $d_n$ y $d_v$ como función de la secuencia de mezclado para las mezclas vírgenes y recicladas con 10% en peso de PS.....	82
<b>Figura 5.32.</b> Distribuciones de tamaño de partícula de la fase dispersa de PS en función de las secuencias de mezclado utilizadas. ....	83
<b>Figura 5.33.</b> Módulos de almacenamiento o elasticidad ( $G'$ ) como función de la frecuencia para los materiales reciclados, medidos a 200°C.....	84
<b>Figura 5.34.</b> Módulo de elasticidad en flexión para los polímeros reciclados, la mezcla reciclada ternaria de poliolefinas y las mezclas recicladas cuaternarias preparadas mediante las diferentes secuencias de mezclado con 10% en peso de PS .....	85
<b>Figura 5.35.</b> Resistencia a la flexión para los polímeros reciclados, la mezcla reciclada ternaria de poliolefinas y las mezclas recicladas cuaternarias preparadas mediante las diferentes secuencias de mezclado con 10% en peso de PS.....	85



## LISTA DE TABLAS

---

<b>Tabla 4.1.</b> Composición de las mezclas dadas por el diseño experimental.....	32
<b>Tabla 5.1.</b> Características de los polímeros estudiados.....	39
<b>Tabla 5.2.</b> Datos teóricos de los porcentajes de cristalinidad para los polietilenos y datos asociados a los picos de fusión de la curva DSC de una muestra de LDPEr. ....	41
<b>Tabla 5.3.</b> Estadísticos de prueba que verifican los supuestos del ANOVA. ....	51
<b>Tabla 5.4.</b> Modelo completo de efectos estimados para el módulo elástico en flexión.....	51
<b>Tabla 5.5.</b> Modelo completo de los resultados. ....	51
<b>Tabla 5.6.</b> ANOVA para el módulo elástico en flexión.....	52
<b>Tabla 5.7.</b> Modelo completo de efectos estimados para la resistencia a la flexión. ....	52
<b>Tabla 5.8.</b> Modelo completo de los resultados .....	52
<b>Tabla 5.9.</b> ANOVA para la resistencia a la flexión.....	53
<b>Tabla 5.10.</b> Escala de tamaño de la fase dispersa en términos de $dn$ y $dv$ como función de las secuencias de mezclado y del contenido de PS.....	67
<b>Tabla 5.11.</b> Escala de tamaño de la fase dispersa en términos de $dn$ y $dv$ para SM3(5%) y SM2(10%) antes y después del moldeo por compresión. ....	74
<b>Tabla 5.12.</b> Tamaños de la fase dispersa en términos de $dn$ y $dv$ como función de las secuencias de mezclado para las mezclas vírgenes y recicladas con 10% en peso de PS .....	81

## RESUMEN

---

La relación existente entre las condiciones de procesamiento y la microestructura desarrollada en mezclas de polímeros, es un tema bastante investigado desde que se comprobó la correspondencia entre la morfología de fases y las propiedades finales [1]. A pesar de esto, pocos estudios han tratado mezclas con más de tres componentes, debido a la dificultad para compatibilizar este tipo de sistemas.

Aunque es bien sabido que aumentar el número de componentes poliméricos en efecto ocasiona mayores complicaciones, la importancia de realizar estudios sistemáticos que ayuden a contribuir con el desarrollo de mezclas multicomponentes, está relacionada con las políticas concernientes a las problemáticas económicas y ambientales de los últimos años.

El control de las propiedades de partida en el caso de los polímeros vírgenes fue decisivo a la hora de efectuar la totalidad del estudio con mezclas multicomponentes vírgenes; no obstante, se realizaron algunas mezclas multicomponentes con residuos plásticos post-consumo con el fin de estudiar el efecto del material reciclado y sus características reológicas en la morfología final.

En primer lugar, se realizó un diseño de mezclas ternarias vírgenes que permitió comprobar que solo mediante el control de la cantidad relativa de los componentes de la mezcla, se tiene influencia en las propiedades finales. Además, se determinó la combinación óptima de los componentes a partir de la metodología de superficies de respuesta, dada por: 6.6% en peso para el PP, 73.40% en peso para el HDPE y 20% en peso para el LDPE. Posteriormente, las mezclas cuaternarias vírgenes y recicladas, fueron preparadas en una extrusora doble husillo marca Werner-Pfleiderer ZSK30, mediante la adición de poliestireno (PS) como fase dispersa en la mezcla ternaria de poliolefinas, previamente definida como el punto óptimo. Las condiciones de procesamiento fueron establecidas así: una velocidad de rotación de 150 rpm; una temperatura de procesamiento de 200°C a lo largo de todo el perfil de extrusión; y tres diferentes

secuencias de mezclado. Esto último se estableció con el propósito de observar si el orden de adición afecta las características reológicas de la mezcla y por ende la morfología final obtenida.

Las morfologías de fase fueron examinadas por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y se observó, para el caso de las mezclas vírgenes cuaternarias, la formación de estructuras orientadas de PS en forma de fibras, con algunas diferencias debido a las secuencias de mezclado y al contenido de PS presente en la mezcla. Esta estructura de fase no fue vista en las mezclas recicladas cuaternarias, donde prevaleció una morfología de gotas dispersas, lo que se encuentra explicado por el comportamiento reológico distinto de los plásticos post-consumo. Se utilizó, tanto para las mezclas vírgenes como para las recicladas, un analizador de imagen semi-automático, con el objetivo de cuantificar el diámetro y la distribución de tamaño de la fase dispersa en forma de gotas de PS.

La caracterización mecánica de la mezcla ternaria de poliolefinas y de las mezclas cuaternarias poliolefinas/PS, fue realizada con la intención de verificar si la formación de estructuras alargadas de PS tenían incidencia en la resistencia y el módulo elástico en flexión. Sin embargo, después de realizar el ensayo de flexión, no se encontraron diferencias significativas en las propiedades mecánicas medidas, lo que condujo a la hipótesis que la morfología que estaba siendo analizada en dicho ensayo, difería de la morfología examinada previamente por SEM.

Los análisis morfológicos que se realizaron a las probetas estándares de flexión (obtenidas mediante moldeo por compresión), corroboraron la hipótesis planteada al mostrar una morfología de gotas para todas las mezclas cuaternarias; además, permitieron concluir que el escaso mejoramiento obtenido en las propiedades medidas fue debido a la adición de un 5 y 10% de PS y que la morfología resultante del proceso de extrusión fue inestable a los tratamientos térmicos requeridos en procesos de conformación subsecuentes.

## I. INTRODUCCIÓN

---

La investigación y el desarrollo de mezclas poliméricas no hace parte de las novedades tecnológicas recientes. Su uso data desde 1846, cuando se implementaron las primeras mezclas entre polímeros, con lo que se dio inicio a una serie de mezclas que poco a poco han ido sustituyendo la síntesis química de nuevos termoplásticos. En el presente, el mezclado de polímeros es identificado como el método más versátil y económico para producir nuevos materiales poliméricos, con desempeños especialmente adaptados a las aplicaciones ingenieriles actuales.

A pesar de ser una actividad con varios años de desarrollo, pocas investigaciones han considerado el estudio sobre mezclas entre varios componentes; las mismas que han surgido del interés particular por aliviar la problemática medioambiental, que conlleva una sociedad con un creciente consumo de productos plásticos de corta vida útil.

La posibilidad tácita de desarrollar mezclas sustentables y productos con altas prestaciones mecánicas a partir de los residuos plásticos domésticos, (compuestos principalmente por un 70% de poliolefinas y un restante de PS, PET y PVC [2]); es una idea llamativa para ambientalistas, industriales y más aún investigadores, quienes ven la necesidad de realizar estudios sistemáticos que ayuden a contribuir con el desarrollo de este tipo de mezclas.

No obstante, y en relación con lo anterior, el mezclado de polímeros es un tema realmente delicado, aunque parezca sencillo. Las altas viscosidades y los bajos coeficientes de difusión que tienen los polímeros en estado fundido hacen difícil el mezclado a nivel molecular y por consiguiente las propiedades mecánicas finales pueden resultar siendo más bajas que las de sus polímeros componentes. Esta situación se ve agravada cuando uno de los polímeros de la mezcla tiene una viscosidad significativamente más baja que el resto, y su efecto lubricante disminuye la energía generada por la disipación viscosa, importante a la hora de transformar los pellets sólidos en líquidos fundidos [3].

Según la teoría previa, las diferencias reológicas entre los polímeros constituyentes disminuyen la velocidad de mezclado y la contribución total de energía. Sin embargo, desde el punto de vista de la teoría clásica de Taylor [4], son estas diferencias las que hacen posible obtener morfologías particulares con propiedades igualmente específicas. Por ejemplo, el desarrollo de estructuras alargadas durante el proceso de mezclado (fibras *in situ*) permite mejorar la resistencia mecánica en la misma dirección en que son formadas las fibras, ejerciendo una especie de compatibilización a través del cambio morfológico

Algunas de las diferentes morfologías encontradas en mezclas de polímeros y su relación con las principales propiedades, serán explicadas e ilustradas en el capítulo III de fundamentación teórica; el mismo que, una vez finalizada su lectura, permitirá entender el por qué de la elección de una compatibilización “mecánica” (referida al cambio morfológico durante el tratamiento mecánico en las operaciones de mezclado), en lugar de una compatibilización por medio de la adición de moléculas reactivas o copolímeros. Luego se expondrá la metodología de investigación utilizada para la fabricación de las mezclas multicomponentes y las condiciones de los métodos de caracterización llevados a cabo. Se presentará un único capítulo de resultados y discusión, donde además se plantean hipótesis para explicar los fenómenos registrados en las mezclas. Se finaliza con un capítulo de conclusiones.

De acuerdo con esto, el presente trabajo tiene entre sus objetivos: *i*) comprobar si es posible aplicar las teorías microreológicas de Taylor (diseñadas para sistemas binarios), cuando se trata de mezclas multicomponentes; *ii*) verificar si la formación de estructuras alargadas (morfología seleccionada), mejora la resistencia de la mezcla en la misma dirección en que son formadas; *iii*) comprobar si la formación de una estructura fibrilar, puede considerarse como una compatibilización de la mezcla, reemplazando la adición de copolímeros; y por último, *iv*) contribuir al desarrollo de mezclas multicomponentes y proporcionar datos de interés para el conocimiento científico de este tipo de materiales.

## II. OBJETIVOS

---

### 2.1 Objetivo general

Estudiar la morfología de mezclas multicomponentes de poliolefinas/PS a partir del comportamiento reológico y su composición.

### 2.2 Objetivos específicos

-Preparar mezclas ternarias de poliolefinas y hallar el punto óptimo de composición con base en un diseño de experimentos de mezclas donde el comportamiento mecánico constituye la variable respuesta.

- Evaluar los parámetros de proceso y las características reológicas que permitan la compatibilización de la mezcla a través del cambio morfológico, una vez el poliestireno ha sido adicionado como fase dispersa a la mezcla ternaria de poliolefinas definida previamente como el punto óptimo

-Evaluar si la formación de una estructura fibrilar, puede considerarse como una compatibilización mecánica de la mezcla y reemplazar la adición de agentes compatibilizantes.

-Contribuir al desarrollo de mezclas multicomponentes y proporcionar datos de interés para el conocimiento científico de este tipo de materiales.

### III. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

---

#### 3.1 Mezclas de Polímeros

Las mezclas de polímeros han sido objeto de investigación y desarrollo, desde que la síntesis de nuevos termoplásticos implica costos exorbitantes y la imposibilidad de satisfacer la demanda industrial desde 1960. Las razones para mezclar polímeros son: *i*) la preparación de materiales especialmente adaptados a las nuevas aplicaciones cada vez más técnicas; mediante la combinación de las propiedades individuales de cada componente puro, *ii*) la creación de nuevos productos con comportamientos térmico y mecánico mejorados y *iii*) el uso de plásticos mezclados en el campo de reciclaje de residuos post-consumo [2, 5-9]. En este último caso, la fabricación de productos reciclados a partir de mezclas de residuos plásticos, se sustenta en varios sentidos:

- La disminución de las propiedades mecánicas que generalmente acompañan a los materiales reciclados, puede ser compensada al mezclar dos o más residuos plásticos [10-12].
- Los costos económicos vinculados a las etapas de separación pueden ser menores, lo que hace del reciclaje mecánico una actividad más rentable.
- La obtención de productos sostenibles reconciliados con el medio ambiente que ayudan a mitigar la cantidad de residuos sólidos totales; sobre todo aquellos de corta vida útil que terminan llenando los depósitos sanitarios [13-15].

Según Utracki [16], una mezcla polimérica se define como aquel material compuesto por dos o más polímeros o copolímeros, donde uno de ellos constituye al menos un 2% de la mezcla total.

En el siglo XIX se desarrollaron las primeras mezclas de polímeros; Parkes patentó en 1846 la primera mezcla de cis-1,4 poliisopreno (caucho natural) y trans-1,4 poliisopreno (gutapercha). No obstante, fue con el desarrollo del poliestireno de alto impacto (HIPS), del poliacrilonitrilo butadieno estireno (ABS) en 1950 y de las mezclas de polifeniléter (PPE)/ poliestireno (PS) por la General

Electric, que se dio inicio a lo que se consideró la era moderna de las mezclas poliméricas [17].

Aunque el desarrollo de nuevos materiales a través del mezclado de polímeros es una práctica de varios años atrás; realmente es en las últimas dos décadas que surge un interés considerable por parte de la comunidad académica e industrial sobre todo lo relacionado con su estudio; por ser hasta ahora, el método más rápido, económico y efectivo para lograr un conjunto de propiedades requeridas [4].

Hasta la fecha, el campo de las mezclas de poliolefinas es una de las áreas más destacadas al representar el 70% de los plásticos utilizados en el mundo [18-20]. Su éxito se debe innegablemente a las claras ventajas que tienen con respecto a otros subconjuntos de mezclas como son su bajo costo, amplio rango de aplicaciones, facilidad de procesamiento y buena combinación de propiedades químicas, físicas y mecánicas [21].

Con base en lo anterior, a continuación se exponen los criterios que fundamentan el trabajo de investigación presentado; esto con el fin de contextualizar y validar los resultados obtenidos.

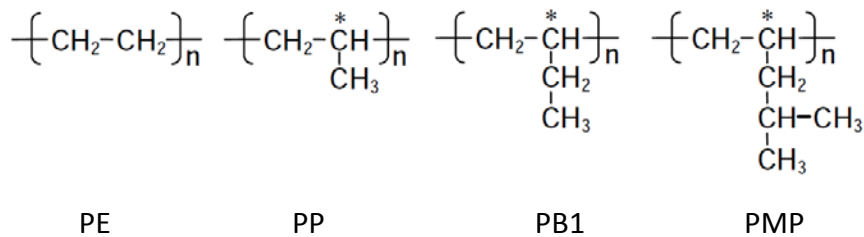
### **3.2 Panorama General de las Poliolefinas**

Las poliolefinas son polímeros sintéticos de monómeros olefínicos, que son un grupo de hidrocarburos lineales insaturados de fórmula general  $C_nH_{2n}$   $n \geq 2$ . Estos monómeros  $\alpha$ -olefínicos con un solo doble enlace en uno de sus extremos, son productos del proceso de craqueo del gasoil y de la nafta; fracciones de destilación del petróleo, y por medio de su polimerización en cadena vía radical o iónica dan lugar a la familia de polímeros más grande por volumen de producción y consumo [21, 22]. Para su polimerización aún se utilizan radicales libres convencionales como los peróxidos y los complejos metálicos que actúan como catalizadores estereo específicos como los Ziegler-Natta y los Metalocenos [21]

Los tipos de poliolefinas producidas se dividen principalmente en homopolímeros, copolímeros y terpolímeros. Las poliolefinas más comerciales



incluyen los homopolímeros como el polietileno (PE), el polipropileno (PP), el polibuteno -1 (PB1), el polimetilpenteno (PMP) y poliolefinas de mayor peso molecular. Las unidades estructurales de estos homopolímeros son mostradas en la figura 3.1, donde el asterisco indica el átomo de carbono asimétrico. De ahí que, el polipropileno, el polibuteno-1 y el polimetilpenteno tengan diferentes tacticidades [17].



**Figura 3.1.** Unidades estructurales de poliolefinas homopolímeros [17]

Del grupo anterior, el polietileno y el polipropileno constituyen la mayor cantidad de poliolefinas anualmente producidas por la industria plástica. Las diferentes estructuras formadas por las cadenas del PE, conforman las variedades que se conocen; principalmente el polietileno de alta densidad (HDPE), el polietileno de baja densidad (LDPE), el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y el polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) [23]. Por otro lado, dada la presencia del grupo metilo en el PP y su rotación alrededor de los enlaces que constituyen su esqueleto molecular, se forman tres diferentes conformaciones que se conocen comercialmente como referencias del polipropileno: polipropileno isotáctico iPP, polipropileno sindiotáctico sPP y polipropileno atáctico aPP; siendo el grado isotáctico el más comercial [22, 24]

Los altos requerimientos de consumo anual de estas dos poliolefinas, principalmente en el sector de envases y empaques (bolsas y películas), tuberías, productos inyectados (cajas, tapas, accesorios de tubería, autopartes y piezas especiales) y en los sectores farmacéutico, agroindustrial y eléctrico [2, 22, 25] permiten que estos materiales sean considerados relevantes en la industria, especialmente en forma de mezclas al representar no solo una gran mayoría de los residuos plásticos post-consumo, sino también dada la contaminación y difícil separación de una poliolefina con otra (por ejemplo botellas de polietileno grado

HDPE, vienen comúnmente mezcladas con botellas de PP, debido a sus similitudes en cuanto a densidad y propiedades físicas) [2, 13, 14, 23, 26-28]

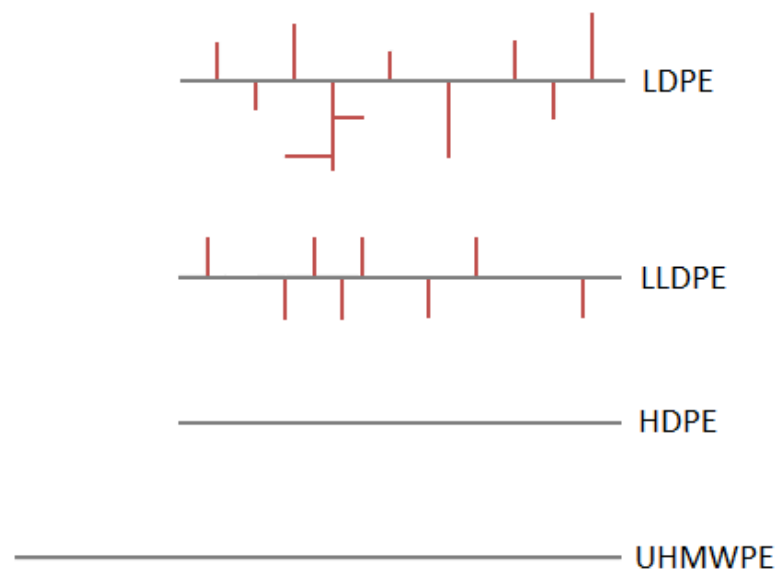
### **3.2.1 Mezclas de Poliolefinas**

Nuevos y más polímeros son sintetizados desde 1930; sin embargo, el rápido crecimiento en diversas aplicaciones, especialmente en el campo eléctrico, arquitectónico, y automovilístico no pudo ser satisfecho por su estado puro después de los años 60 [17].

De tal manera, las mezclas y los compuestos surgen como una solución para compensar la brecha existente y ampliar el rango de propiedades requeridas por el mercado; siendo las mezclas de poliolefinas un subconjunto especial, al presentar claras ventajas en cuanto a costos, propiedades y abundancia; como fue mencionado con anterioridad. Su clasificación se divide principalmente en dos grupos: al primer grupo pertenecen las mezclas que solo contienen poliolefinas, formuladas con el propósito de ampliar el rango de estructuras y por ende de propiedades y aplicaciones, y al segundo grupo corresponden las mezclas que contienen poliolefinas y no poliolefinas, creadas con el propósito de compensar y combinar propiedades de ambos materiales [21]. Cualquiera que sea el grupo al que pertenece la mezcla, será catalogada como mezcla de poliolefinas desde que su componente principal en ella sea poliolefínico.

Dos métodos son normalmente efectuados para la preparación de mezclas de poliolefinas de importancia comercial, ambos se realizan con los componentes en estado fundido [21]. El primer método, se realiza en un reactor de polimerización con la presencia de catalizadores que propician dicha reacción. Un buen ejemplo de esto, es la preparación de la mezcla caucho etileno-propileno EPR/iPP, en la cual normalmente el monómero de etileno es adicionado al monómero de polipropileno hacia el final del proceso de polimerización del iPP. La función del EPR es mejorar la flexibilidad del iPP, llamado posteriormente polipropileno tenaz o de impacto. Dadas sus características, esta mezcla encuentra una amplia aplicación en la industria.

El segundo método llamado mezclado post-reactor, consiste en el mezclado mecánico después del proceso de polimerización de una poliolefina con otras poliolefinas o no poliolefinas previamente sintetizadas. Este método sigue siendo preferido a la hora de fabricar mezclas, por ser rápido, fácil, económico y eficiente [21]. Así, las propiedades con las que usualmente contribuye el polietileno a las mezclas de poliolefinas, son flexibilidad y tenacidad. Su resistencia mecánica y térmica provienen de la cristalinidad de su estructura, la cual se ve restringida mientras más ramificado sea el polietileno; puesto que limita la simetría y el empaquetamiento compacto. De esta forma, las diferencias que se presentan en cuanto a propiedades entre uno y otro polietileno, se deben al grado de cristalinidad sujeto a las ramificaciones de su estructura [29]. En la figura 3.2 se observan las estructuras moleculares de los polietilenos principales.



**Figura 3.2.** Esquema de las estructuras moleculares de LDPE, LLDPE, HDPE y UHMWPE [30].

En particular, el HDPE da lugar a materiales más rígidos, con buena resistencia a la tensión pero baja resistencia al desgarro; en contraste, al ser el LDPE un polímero compuesto por cadenas largas y ramificaciones de cadenas cortas, confiere flexibilidad al producto resultante [30]. El polipropileno por su parte es un polímero semicristalino utilizado en una amplia variedad de productos que incluyen componentes automotrices, dispositivos electrónicos, aplicaciones

médicas y empaques para alimentos. Posee en general buenas propiedades mecánicas, térmicas y de procesamiento [31-33]. Sin embargo, su uso se ve limitado al presentar una pobre resistencia al impacto, en particular a bajas temperaturas [34].

En general, las propiedades que aportan las poliolefinas a las mezclas con otros polímeros incluyen elasticidad, tenacidad, baja viscosidad para mejorar el procesamiento, baja polaridad, resistencia química y resistencia a la absorción de humedad [17]. Los polímeros no olefínicos por su parte, contribuyen principalmente con su alto módulo elástico, resistencia al calor y propiedades de barrera al oxígeno y solventes. Entre ellos se conocen especialmente las poliamidas (nylons) tales como la poliamida 6 y poliamida 6.6; poliésteres como el polietiléntereftalato (PET) y el polibutiléntereftalato (PBT), policarbonatos, poliéteres, poliuretanos, y polímeros vinílicos como el poliestireno (PS), el cloruro de polivinilo (PVC) y el polimetacrilato de metilo (PMMA) [21].

Por razones mecánicas el poliestireno (PS) es un candidato interesante para ser mezclado con poliolefinas, ya que exhibe un alto módulo elástico y una alta resistencia a la tensión. Al mismo tiempo, mejora la capacidad de impresión del producto resultante, lo que puede ser útil dependiendo de la aplicación [21]. Es importante tener en cuenta que las mezclas entre poliolefinas y PS son bastante comunes, cuando se habla de reciclaje mecánico de residuos plásticos post-consumo [2, 10, 11, 35]. En consecuencia, la fabricación de mezclas binarias como PE/PS, PP/PS y mezclas ternarias como PE/PP/PS es una práctica más usual de lo que se espera [36-40].

Pese a lo anterior, una de las particularidades de las mezclas de polímeros, es la inmiscibilidad parcial o total de la mayoría de sistemas [5, 16, 41]. Las mezclas de polímeros miscibles sólo son completamente miscibles bajo ciertas condiciones de temperatura, presión y composición [42]; no cumpliéndose esto, la mezcla se convierte en un sistema de fases segregadas por una interfase que se comporta como una fase adicional con dimensiones y estructura definidas [43].

Así, cuando dos polímeros inmiscibles son mezclados, se forma una fase mecánicamente dispersa dentro de la otra. Esta morfología de separación de fases, afecta ampliamente las propiedades físicas de la mezcla y compromete en gran medida la calidad de los productos obtenidos al existir una pobre interacción entre los componentes [18, 40].

Aunque la termodinámica tiene un uso más amplio para los practicantes de la ciencia de polímeros, la explicación que ofrece sobre la miscibilidad o inmiscibilidad de los sistemas ayuda a interpretar y predecir las propiedades de las mezclas poliméricas. A continuación, se presentan algunas consideraciones termodinámicas requeridas en términos de contextualización, sin embargo, su grado de profundidad no es alto ya que no es necesariamente el alcance de este trabajo.

### **3.3 Termodinámica de Mezclas de Polímeros.**

La termodinámica rige las interacciones fisicoquímicas entre los componentes, generando situaciones de miscibilidad e inmiscibilidad. Una mezcla es inmiscible cuando no existe mezcla a nivel molecular, en otras palabras, los segmentos moleculares de cada componente se disponen en fases distintas [44]. Contrariamente, cuando existe miscibilidad se tiene una mezcla entre las cadenas poliméricas. Como resultado no se presentan zonas distintas, ni distinguibles entre sí, y se constituye lo que se conoce como una mezcla homogénea de una sola fase, donde las mismas propiedades se exhiben a través de todo el volumen [45].

La expresión matemática que describe el equilibrio de fases de las mezclas, está dada por la energía libre de Gibbs ( $\Delta G_m$ ) conforme con la ecuación 1:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (1)$$

donde  $\Delta H_m$ ,  $\Delta S_m$  y  $T$  son respectivamente, la variación de la entalpía y entropía y la temperatura de la mezcla. Para que ocurra la miscibilidad entre los componentes, el valor de  $\Delta G_m$  debe ser siempre negativo [45, 46].

La entalpía de la mezcla, sigue la ecuación (2)

$$\Delta H_m = (V_1 + V_2) \cdot B \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 \quad (2)$$

donde  $V_1$  y  $V_2$  son los volúmenes de los componentes 1 y 2, y  $\phi_1$  y  $\phi_2$  sus respectivas fracciones molares. El parámetro B es la energía de interacción entre los componentes de la mezcla, el cual debe ser minimizado para favorecer el mezclado de los mismos. La expresión que lo describe está dada por la ecuación (3):

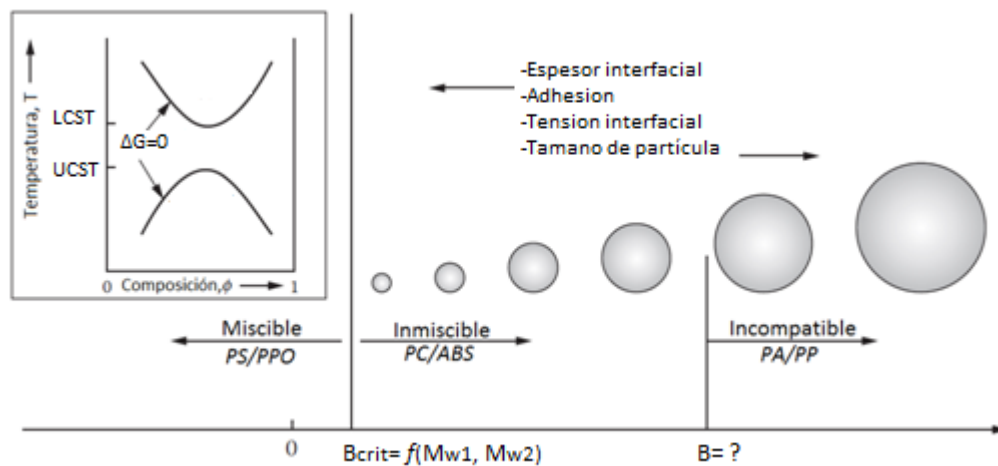
$$B = \frac{R \cdot T}{2} \left( \frac{\rho_1}{(M_w)_1} + \frac{\rho_2}{(M_w)_2} \right)^2 \quad (3)$$

donde,  $\rho_1$  y  $\rho_2$  son las densidades de los componentes 1 y 2,  $(M_w)_1$  y  $(M_w)_2$  las masas molares, R la constante universal de los gases y T la temperatura. Por otro lado, la ecuación utilizada para la variación de la entropía de la mezcla de dos polímeros está dada por:

$$\Delta S_m = -R \cdot (V_1 + V_2) \left( \frac{\phi_1}{\tilde{V}_1} \cdot \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{\tilde{V}_2} \cdot \ln \phi_2 \right) \quad (4)$$

donde  $\tilde{V}_1$  y  $\tilde{V}_2$  son el volumen molar de los componentes 1 y 2 y R es la constante universal de los gases. El volumen molar es la razón entre la masa molar y las densidades de los polímeros. En definitiva, se verifica que la entalpía y la entropía de la mezcla dependen de la composición de los constituyentes involucrados, lo que a su vez influye en el valor de  $\Delta G_m$  [44].

Como complemento a lo anterior y de acuerdo con el esquema de la figura 3.3, se puede concluir que aunque existan mezclas de polímeros miscibles, su miscibilidad resulta siendo parcial desde que la separación en dos fases coexistentes se presente fuera de un rango de temperatura y composición. Además, con el aumento de los valores de B la tendencia hacia la separación de fases durante el mezclado resulta en grandes unidades morfológicas, en este caso de la fase dispersa como se muestra en el siguiente esquema [42]:



**Figura 3.3.** Esquema de los cambios morfológicos de las partículas dispersas en función de las energías de interacción entre dos polímeros [42].

En síntesis, puede decirse que la mayoría de las mezclas conocidas y además útiles, son inmiscibles [47]. Hecho que también se cumple para las mezclas entre poliolefinas a pesar de su estructura química similar [17, 48]. Esta situación de inmiscibilidad general, hace esperar mezclas con resistencias mecánicas inferiores a las de sus polímeros componentes en estado puro [11, 12, 49, 50], introduciéndose el concepto de incompatibilidad cuando se habla en términos de propiedades.

De este modo, las mezclas inmiscibles deben ser compatibilizadas para obtener un mejoramiento de las prestaciones mecánicas. Una de las prácticas que se ha venido implementando de manera progresiva en el desarrollo de mezclas poliméricas, es el uso de compatibilizantes, como se explicará a continuación.

### 3.4 Compatibilización de Mezclas Poliméricas

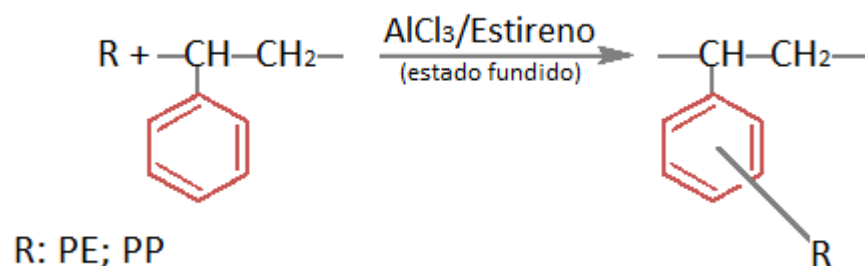
Para sistemas inmiscibles, cuando las mezclas poliméricas presentan propiedades intermedias a las de los polímeros puros, se dice que hay compatibilidad entre los componentes a través de un efecto de aditividad para las propiedades, y cuando la mezcla presenta propiedades superiores a las de los componentes puros, se habla de un efecto de sinergismo [44]. Los investigadores recomiendan

la utilización de agentes de compatibilización para alcanzar cualquiera de los dos casos. Los métodos usados principalmente incluyen:

- La adición de copolímeros en bloque o de copolímeros de injerto que mejoran las interacciones físicas entre los componentes (método físico) [31, 51, 52].
- La adición de moléculas reactivas que permiten la funcionalización de uno de los componentes de la mezcla y por consiguiente, la formación de copolímeros de injerto durante el proceso de extrusión (método reactivo) [6, 53].

Según las investigaciones de Macosko y otros autores [54-56], los procesos de compatibilización se basan en mejorar la adhesión entre las fases, reducir la tensión interfacial entre ellas, disminuir el tamaño de la fase dispersa y estabilizar la morfología mediante la inhibición de la coalescencia de las gotas de la fase dispersa, durante los procesos subsecuentes de conformación.

En 1877 se descubrió el método que marcó el inicio de los compatibilizadores utilizados actualmente para las mezclas binarias de PE/PS y PP/PS. Los investigadores Charles Friedel y James M. Crafts funcionalizaron copolímeros basados en la reacción de alquilación que hoy lleva su nombre. Los autores usaron cloruro de aluminio como catalizador y estireno como co-catalizador, reportando altas velocidades de conversión de los homopolímeros puros a copolímero. En la figura 3.4 se muestra el esquema de la reacción F-C [43].



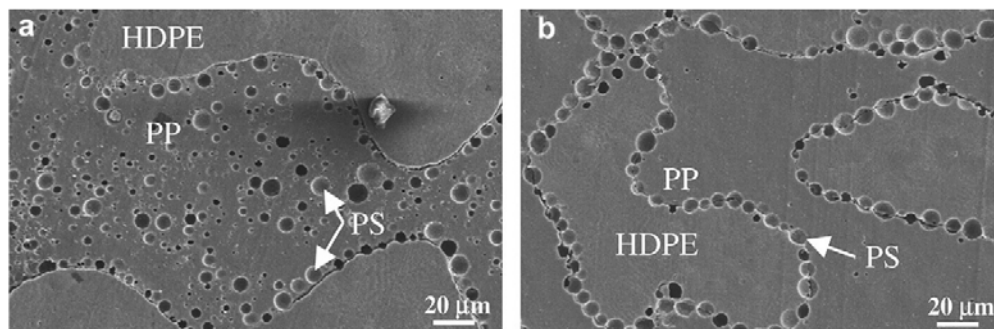
**Figura 3.4.** Esquema de la reacción de alquilación F-C. [43].



Estudios posteriores fueron llevados a cabo por Carrick en 1970, quien trabajó con LDPE y PS en una solución de ciclohexano, catalizada con cloruro de aluminio. Carrick, observó la formación de un polietileno funcionalizado con poliestireno (PE-g-PS), que dio inicio a una nueva generación de copolímeros para este tipo de mezclas. Hoy en día, los copolímeros dibloque o tribloque de estireno y butadieno (SB y SBS) y sus productos hidrogenados tipo estireno, etileno y butadieno (SEB y SEBS), son usados como agentes compatibilizadores para la mayoría de mezclas binarias entre poliolefinas y poliestireno, incluso su uso se extiende a las mezclas ternarias [43].

Se ha comprobado que al adicionar entre un 5 y 10% en peso de este tipo de compatibilizantes a las mezclas binarias PE/PS, se presenta un efecto de reducción de tamaño de la fase dispersa, lo que mejora la resistencia al impacto y la elongación del material. En las mezclas de PP/PS, estos copolímeros se ubican en la interfase y conectan las fases de PP y PS, reduciendo su tensión interfacial y el tamaño de la fase dispersa [17, 57].

A lo anterior, se pueden sumar los trabajos reportados por Favis [58, 59], que muestran la compatibilización con SB, SEB y SEBS de la mezcla ternaria PS/PP/HDPE, teniendo el PS como fase dispersa y el PP y el HDPE como fases continuas. La modificación de la tensión interfacial por adición de los copolímeros, dio como resultado una alteración significativa de la morfología al cambiar la posición relativa de los dominios dispersos del PS en las demás fases. Adicionalmente, se observó la supresión de la coalescencia con respecto a las mezclas sin modificar. Ver figura 3.5



**Figura 3.5.** Efecto del copolímero SEB en la morfología de la mezcla PS/PP/HDPE 10/45/45: (a) Sin compatibilizar y (b) Con un 1% SEB [58].

En general, los cambios morfológicos presentados por la acción compatibilizadora, han demostrado efectividad a la hora de incrementar la resistencia a la tensión, el módulo elástico, la elongación y el impacto de las mezclas obtenidas [14, 51, 60, 61]. Pese al beneficio que representa su utilización, este tipo de compatibilización resulta con frecuencia en un aumento considerable de los precios finales y más si se tiene en cuenta que a pesar del gran número de estudios hechos al respecto, pocos han considerado la compatibilización de mezclas multicomponentes; debido a la dificultad para obtener un compatibilizador que sea eficaz para tales mezclas, las cuales han tomado fuerza desde que la reutilización de materiales plásticos, relaciona problemáticas de tipo ambiental y económico [57].

De acuerdo con esto, la compatibilización no solo aumenta los costos de la producción de las mezclas poliméricas, sino que su desarrollo no se encuentra aún adelantado para el caso de las mezclas entre varios componentes; lo que hace pensar en otras alternativas y soluciones que conduzcan a la modificación morfológica y de este modo al mejoramiento de las propiedades mecánicas [51, 52].

### **3.5 Relación entre Reología, Morfología y Propiedades Físicas en Mezclas de Polímeros Inmiscibles.**

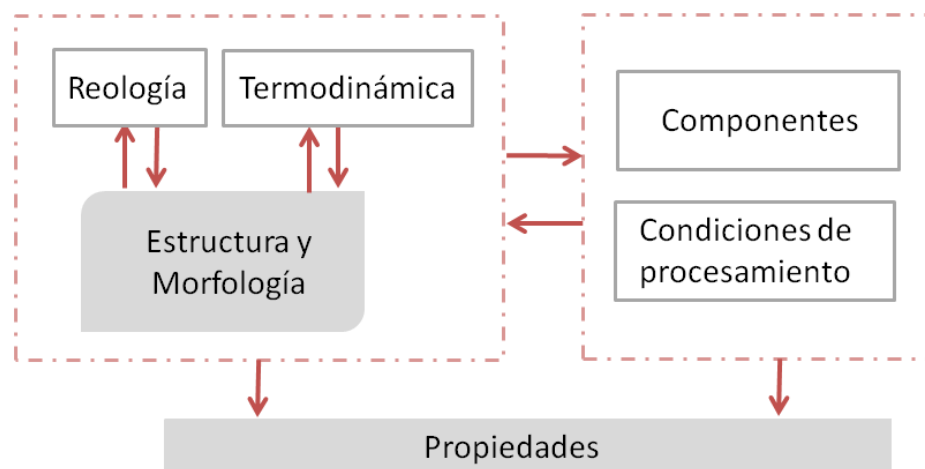
Se ha comprobado que la morfología afecta fuertemente las propiedades finales del material preparado a través del mezclado polimérico [62-64]. Los estudios concernientes a este tema, relacionan las morfologías resultantes al tener como variables las propiedades de cada componente (viscosidad y elasticidad en estado fundido y tensión interfacial) y las condiciones de procesamiento (perfil de temperatura, velocidad de cizalla, tipo de mezclador y naturaleza del flujo), con el desempeño mecánico de las mezclas obtenidas [42, 65].

La selección de la morfología más apropiada para una aplicación específica, es posible desde que se ha estudiado la correspondencia de las diferentes microestructuras encontradas con las propiedades físicas del material [4, 62]. Sin

embargo, el control o la predicción de una microestructura de fase definitiva en mezclas de polímeros, es un proceso complejo desde que la morfología resultante es inicialmente determinada por las interacciones termodinámicas de los polímeros componentes y a su vez se encuentra fuertemente influenciada por el comportamiento reológico de los mismos [42].

Es importante tener en cuenta que la reología de mezclas de polímeros, tiene sus principios básicos en los modelos de mezclas de emulsiones, que si bien pueden aproximarse y proveer información bastante útil, no tienen en cuenta la naturaleza de los polímeros como fluidos no newtonianos y además viscoelásticos [16].

El siguiente mapa (Fig. 3.6) resume lo planteado hasta el momento, donde la relación morfología – propiedades, está enmarcada dentro de un contexto de relaciones complejas.



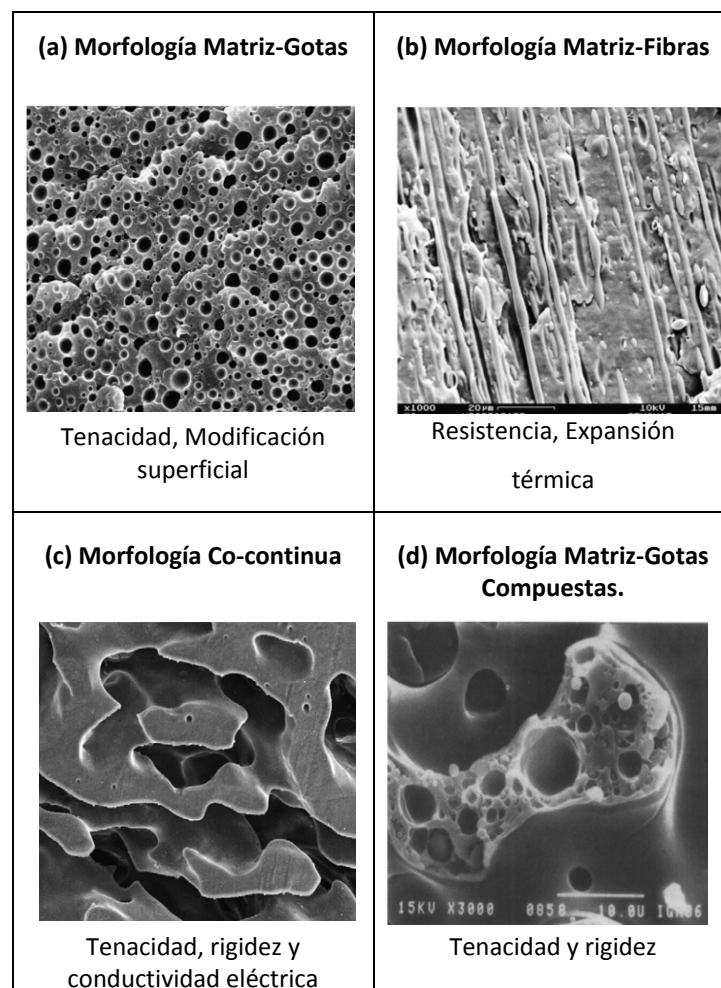
**Figura 3.6.** Relaciones entre procesamiento, morfología y propiedades durante la preparación de mezclas de polímeros. Gráfica modificada de Radusch H.J [42].

### **3.5.1. Tipos de Morfología de Fase y su Relación con las Propiedades Físicas.**

En términos generales, el concepto básico de morfología se refiere a la forma en que se organizan las moléculas poliméricas en las regiones amorfas y cristalinas, y como se disponen posteriormente en unidades más complejas (lamelas,

esferulitas, shish kebabs). No obstante, la morfología en mezclas de polímeros indica el tamaño, la forma, y la distribución espacial de una de las fases con respecto a la otra [4].

Para mezclas binarias de polímeros inmiscibles existen dos grandes categorías morfológicas: la estructura matriz continua/ fase dispersa y la estructura de fase co-continua. La fase que se encuentra dispersa puede tomar bajo ciertas circunstancias la forma de fibras, de láminas, de gotas compuestas o estructura tipo salami, y también puede convertirse en una estructura continua a través del aumento de su concentración [1]. Algunas de las diferentes morfologías desarrolladas y su relación con las principales propiedades son mostradas en la figura 3.7 y explicadas a continuación:



**Figura 3.7.** Correspondencia entre morfologías principales y propiedades físicas [1, 4, 57, 66].

### 3.5.1.1. Morfología Matriz – Gotas.

La formación de la morfología durante el mezclado de polímeros en estado fundido envuelve procesos de transformación como la extensión de gotas en fibras, la ruptura de fibras en gotas más pequeñas, y la coalescencia de estas gotas en otras de mayor tamaño. El balance de estos procesos que compiten entre sí, determinan el tamaño final de las partículas de la fase dispersa. Adicionalmente, existe una serie de parámetros que controlan este tipo de morfología, incluyendo la relación de viscosidad y la relación de elasticidad entre la fase dispersa y la matriz, la composición de la mezcla, la velocidad de cizalladura y la tensión interfacial [4].

El componente de menor proporción estará finamente disperso si su viscosidad es menor que la viscosidad de la matriz. Una dispersión gruesa es esperada en el caso opuesto. Sin embargo, el parámetro de mayor relevancia es la relación entre las viscosidades. Una relación de viscosidad cercana a la unidad permite la generación de partículas de menor tamaño, lo que en definitiva se ve reflejado en un mejoramiento de las propiedades de impacto del material [67]. Ver figura 3.7 (a).

### 3.5.1.2. Morfología Matriz-Fibras.

La morfología fibrilar es generada por la deformación de la fase dispersa. Ver figura 3.7 (b). De acuerdo con Taylor, la deformación de las gotas se ve favorecida cuando se cumplen ciertas condiciones, entre ellas alta velocidad de cizalladura, alta viscosidad de la matriz, un tamaño de gota grande y una baja tensión interfacial [4]. Sin embargo, uno de los parámetros que más influye en la formación de este tipo de estructuras es la relación de viscosidad  $p$ . Cuando se tienen valores bajos de  $p$  se propicia el estiramiento de las gotas de la fase dispersa en dirección al flujo y esto se traduce en el mejoramiento de la resistencia de la mezcla en la misma dirección en que son formadas las fibras [68]. La microreología de mezclas que se plantea más adelante, permitirá una mejor explicación sobre este comportamiento.

Existen algunos métodos adecuados para la formación de estructuras alargadas con alto nivel de orientación, entre ellos: *i*) el mezclado de polímeros líquidos cristalinos (LCP por sus siglas en inglés) con termoplásticos, los cuales debido a su naturaleza molecular altamente orientada se utilizan como refuerzos in situ; *ii*) la preparación de materiales compuestos micro-fibrilares (MFC, por sus siglas en inglés), que en realidad es un tipo de procesamiento utilizado para fomentar orientación y deformación de la fase dispersa, a través de dispositivos de estiramiento como rodillos de calandrado y tratamientos térmico; y finalmente, *iii*) la formación de fibras a través del proceso de hilado por fusión, donde el polímero fundido pasa a través de un dado que contiene un gran número de orificios y los hilos salientes son enfriados hasta obtener filamentos con estructuras internas altamente orientadas [7, 41, 69].

De acuerdo con Friedrich et al. [41], la formación de fibras de PET en una matriz PP mejora el módulo elástico en flexión alrededor de un 50% en comparación con las mezclas que no fueron sometidas a procesos posteriores para la formación de fibras. Esto hace pensar en la necesidad de utilizar los métodos expuestos para lograr el mejoramiento mecánico de mezclas inmiscibles. Sin embargo, el desarrollo de morfologías fibrilares durante el mezclado teniendo en cuenta las características de los materiales y las condiciones de proceso, es preferible ya que se tiene la ventaja adicional de no requerir pasos adicionales después del mezclado, algunos de los cuales suelen ser demasiado costosos para las aplicaciones generales de ingeniería.

### *3.5.1.3. Morfología Co-continua.*

En términos convencionales, una estructura de fase co-continua se puede definir como la coexistencia de al menos dos estructuras continuas en el mismo volumen. Ver figura 3.7 (c). La microestructura resultante permite que cada fase continua comparta la capacidad de carga del material, haciendo que la transferencia de esfuerzos entre las fases sea más eficiente a la presentada en morfologías de matriz continua / fase dispersa [36].

Este tipo de morfologías puede presentarse cuando se incrementa el contenido de la fase dispersa. Siendo la estructura de partida una morfología de gotas casi esféricas, el aumento de su concentración permite que el número de partículas incremente y la probabilidad de colisión sea mayor; con lo cual comienza la coalescencia y la progresiva interconexión de gotas hasta el punto en que la distinción entre la fase dispersa y la matriz se desvanece, y la morfología del sistema se convierte en co-continua [16]. Del mismo modo, cuando la morfología es fibrilar, el cambio gradual desde una estructura conformada por fibras finas a gruesas es dado con respecto al incremento del contenido de la fase dispersa, y posteriormente la interconexión de unas fibras con otras da lugar a una morfología co-continua [68].

El rango de concentración donde la estructura matriz/ fase dispersa se convierte en co-continua y viceversa, es conocida como región de inversión de fase. Esta transformación de una morfología a otra puede observarse en la figura 3.8 con respecto al incremento de la concentración. Sin embargo, es importante tener en cuenta que esta región no solo depende de la fracción volumétrica de los polímeros componentes, ni se presenta para todos los casos en mezclas con concentraciones simétricas (50/50), sino que también se ve influenciado por la relación de viscosidad [1, 39].

A partir de esto, varias publicaciones proponen una relación empírica y cuantitativa para predecir la concentración a la cual ocurre la inversión de fases con relación a las viscosidades de los componentes. Las dos expresiones que representan esta relación están dadas en la ecuación 5 [14, 16, 36, 39].

$$\lambda = \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\phi_1}{\phi_2} \quad \text{o} \quad \phi_2 = (1 + \lambda)^{-1} \quad (5)$$

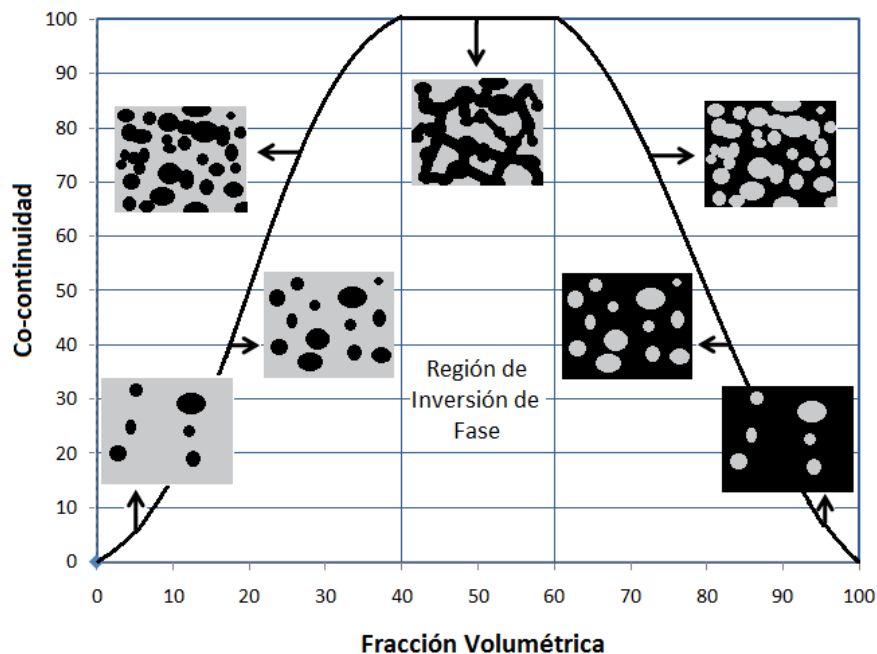
donde  $\eta_1$ ,  $\eta_2$ ,  $\phi_1$  y  $\phi_2$  son las viscosidades y las fracciones volumétricas de los componentes 1 y 2 respectivamente.

Se ha demostrado, que para el caso de mezclas de polímeros reciclados, la utilización de esta relación puede ser bastante útil al momento de centrar los estudios en un rango de composición de interés [14, 36]. Sin embargo, es

necesario tener en cuenta que la morfología co-continua es inestable a velocidades de cizalladura diferentes a la utilizada para su formación; como es mencionado en los trabajos de Han C.D [70, 71].

#### 3.5.1.4. Morfología Matriz-Gotas Compuestas.

La formación de una gota en una morfología de gotas ha sido reportada en mezclas de polímeros y los términos estructura tipo salami y encapsulamiento han sido usados para describir este tipo de morfología. Ver figura 3.7 (d). Es importante enfatizar que este tipo de estructura aún no ha sido totalmente entendido. En el caso de una mezcla binaria, esta morfología puede ser espontáneamente generada cuando los polímeros que componen la mezcla están cerca de la región de inversión de fase [4].



**Figura 3.8.** Representación esquemática de la evolución morfológica en una mezcla binaria con respecto a la fracción volumétrica de los componentes. Gráfica modificada de Favis [1].

#### 3.5.2 Microreología de las Mezclas.

En relación con la influencia de la morfología en las propiedades finales de la mezclas poliméricas, hay una serie de trabajos realizados durante los últimos años sobre la necesidad de controlar el tamaño y la forma de la fase dispersa [56,



59, 63, 65, 72, 73]. La microreología es una importante herramienta para tal fin, ya que explica los fenómenos de deformación y rompimiento de la fase dispersa, cuando la mezcla inmiscible es sometida a un tratamiento mecánico externo durante el mezclado [74].

Los primeros estudios realizados sobre el tema, fueron llevados a cabo por Taylor y son considerados por muchos autores posteriores como la fundamentación de sus investigaciones. No obstante, existe una dicotomía entre la información disponible y las necesidades que tiene la ingeniería en mezclas de polímeros, ya que para entender la deformación de una gota de polímero suspendida en otro polímero (ambos en estado fundido), es necesario recurrir a la teoría que se encuentra basada en la microreología de emulsiones diluidas de fluidos Newtonianos [74].

De acuerdo con Taylor, una gota Newtoniana con viscosidad  $\eta_d$ , dispersa en una matriz Newtoniana con viscosidad  $\eta_m$ , es inicialmente deformada en una elipse con un ángulo de  $45^\circ$  con respecto a la dirección del esfuerzo de cizalladura. Con el aumento de la deformación por cizalla de la matriz, la gota es elongada aún más, y finalmente su rompimiento en gotas pequeñas se presenta debido a la influencia de la tensión interfacial; proceso que se repite hasta alcanzar un diámetro de gota crítico. Este proceso es controlado por dos factores opuestos: los esfuerzos viscosos o hidrodinámicos que tienden a elongar las gotas y los esfuerzos interfaciales que tienden a mantener las gotas esféricas [42].

La relación de fuerzas que resulta, se conoce como el número capilar adimensional, presentado en la ecuación (6):

$$Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma} R}{\Gamma} \quad (6)$$

donde  $(\eta_m \dot{\gamma})$  son las fuerzas hidrodinámicas de deformación y  $(\Gamma/R)$  las fuerzas interfaciales de restauración, siendo  $\eta_m$  la viscosidad de la matriz,  $\dot{\gamma}$  la velocidad de cizalladura,  $R$  el radio de la gota y  $\Gamma$  la tensión interfacial entre las dos fases. La ecuación 6, indica que cuanto mayor sean las fuerzas interfaciales con

respecto a las viscosas, y menor el tamaño de las partículas de la fase dispersa, más difícil será la deformación de la gota [75].

Otro número adimensional que determina la facilidad con que la fase dispersa puede ser deformada, es la relación de viscosidades  $p$ , dada por la ecuación (7):

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (7)$$

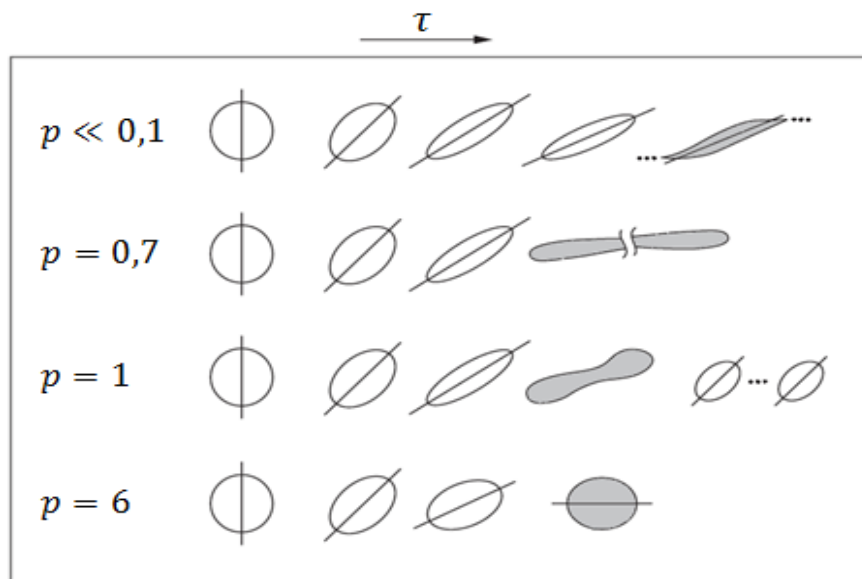
donde  $\eta_d$  y  $\eta_m$  son las viscosidades de la fase dispersa y la matriz respectivamente.

Grace realizó estudios posteriores sobre la deformación y el rompimiento de las gotas en flujos elongacionales y de cizalladura; encontrando que durante el flujo de cizalladura puro, los procesos dispersivos (gotas de la fase dispersa más finas) son favorecidos cuando las viscosidades de los componentes de la mezcla son iguales, es decir cuando la relación de viscosidad,  $p$ , es igual a 1. Contrariamente, cuando  $p$  adopta valores mayores que 1, la deformación y el rompimiento de las gotas se hace más difícil, por lo tanto se obtienen morfologías con dispersiones más gruesas [38]. Además observó que cuando los valores de  $p$  son bajos, las gotas se extienden en forma de fibras hasta romperse en pequeñas partículas cuando se excede un esfuerzo crítico.

Asimismo, Taylor y Grace demostraron que el flujo elongacional es más efectivo a la hora de ocasionar la ruptura de las gotas, incluso cuando la relación de viscosidad no es favorable. Por ejemplo, a relaciones de viscosidad  $p \geq 4$  o 5, el rompimiento de las gotas solo es posible cuando los flujos de cizalladura y de elongación se combinan; lo que no se presenta cuando se tienen flujos de cizalladura puros. No obstante, cuando el valor de  $p = 6$ , ningún rompimiento es posible bajo ningún tipo de flujo, debido a la alta viscosidad de la fase dispersa. Ver figura 3.9 [42].

En la figura 3.9 se encuentran ilustradas las condiciones de deformación posibles cuando la mezcla es sometida a un esfuerzo de cizalladura. Se observa que para valores de  $p$  mucho menores que 0.1, las partículas dispersas asumen un

formato sigmoidal puntiagudo (forma de S), con la liberación de pequeñas gotas en los extremos y cuando  $p \approx 1$ , la parte central de la gota ya deformada, sufre un proceso gradual de estricción hasta que ocurre la ruptura en otras dos “gotas hijas”, con pequeñas gotas satélites entre ellas [42, 56]. Si  $p$  alcanza un valor aproximado de 0.7, la gota se deforma fácilmente en una larga fibra cilíndrica, hasta alcanzar un esfuerzo crítico que causa su rompimiento por medio de las distorsiones sinusoidales de Rayleigh, las cuales serán explicadas más adelante.

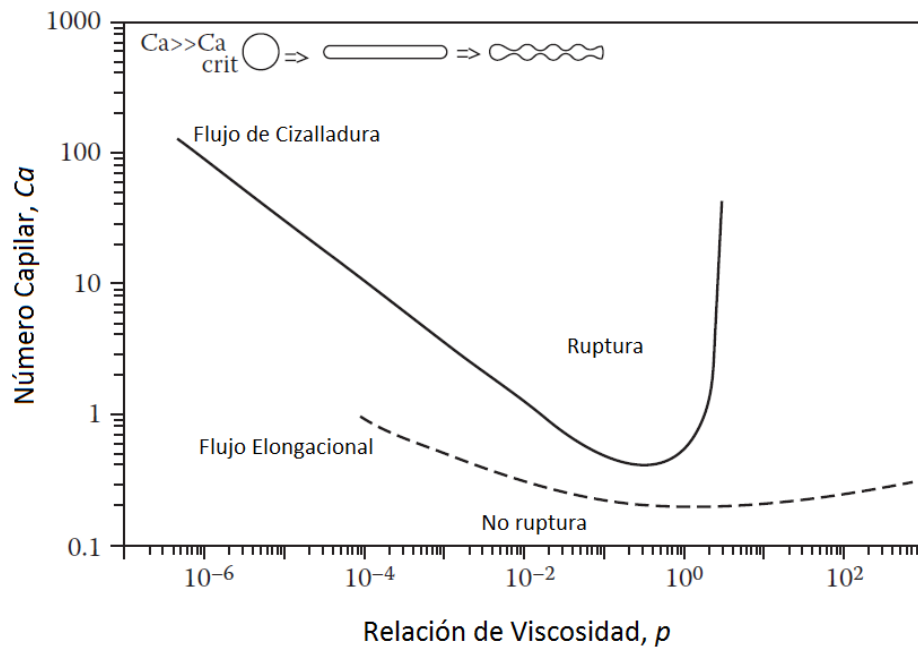


**Figura 3.9.** Estados de deformación de la gota en medio Newtoniano bajo la influencia de flujos de cizalladura con respecto a la relación de viscosidades [42].

Además del anterior análisis, existe una relación entre los dos números adimensionales ya mencionados. Esta relación se encuentra representada esquemáticamente en la curva máster de deformación de la fase dispersa conocida como curva de Grace, donde las curvas representan el número capilar crítico para el flujo de cizalladura y para el flujo elongacional. Ver figura 3.10.

En términos generales, la deformación de la gota se facilita con el aumento del número capilar  $Ca$  o con la disminución de la relación de viscosidad  $p$  [64]. Lo que también quiere decir, que a un valor de  $p$  fijo, la ruptura de la gota se presenta cuando se alcanza un valor capilar crítico, o en otro caso, cuando el

número capilar es ligeramente mayor que el crítico, los modelos de deformación y ruptura serán función del valor  $p$  [76].



**Figura 3.10.** Curva máster de deformación de la fase dispersa en función del número capilar y la relación de viscosidad. Ajuste de la curva de Grace [42].

Gotas con un número capilar por debajo del valor crítico  $Ca_{crit}$ , desarrollan una forma elipsoidal estable. Mientras que cuando se tienen números capilares mayores a sus valores críticos, se espera que las gotas deformadas sufran un proceso de dispersión o ruptura, por lo general a través de dos mecanismos: ruptura simple de una gota deformada en otras de menor tamaño ( $Ca > Ca_{crit}$ ), y ruptura de Rayleigh de una fibra larga en un gran número de gotas, cuando  $Ca \gg Ca_{crit}$  [64]. Esto último sucede, ya que el radio local de la fibra disminuye a medida que esta se extiende, la tensión interfacial se vuelve un factor determinante y tiende a minimizar el área entre las dos fases, lo que produce finalmente la ruptura [44].

Asimismo, se observa que el flujo elongacional permite la dispersión de las gotas en un rango mucho más amplio de relaciones de viscosidad, especialmente cuando  $p > 1$  [42]. De igual forma es más efectivo que el flujo de cizalladura cuando se desean generar morfologías fibrilares [73, 74].

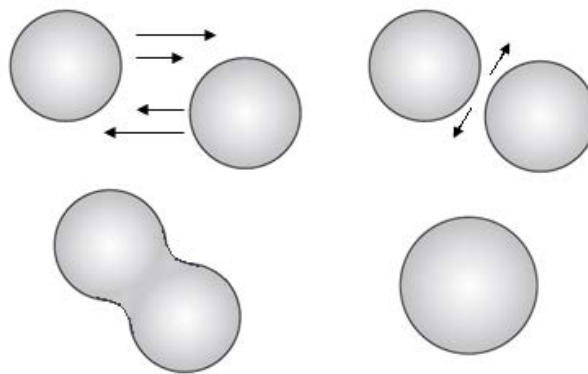
### 3.5.2.1 Efectos de Viscoelasticidad y Coalescencia.

La naturaleza viscoelástica de los polímeros, y el fenómeno de coalescencia entre las gotas de la fase dispersa, deben tenerse en cuenta aunque sus efectos no sean considerados en los principios de la microreología. La teoría clásica de Taylor predice que la ruptura de las gotas de la fase dispersa, es controlada por los dos parámetros adimensionales vistos,  $Ca$  y  $p$ ; cuando se trata de mezclas inmiscibles Newtonianas. Sin embargo, los polímeros son líquidos viscoelásticos bajo condiciones normales de procesamiento, y por tanto se espera que los tamaños de las gotas sean diferentes a aquellos encontrados en los sistemas newtonianos, debido a la influencia de la elasticidad de los componentes [56, 75].

La mayor parte de los datos experimentales sobre mezclas binarias, sugieren que la elasticidad de la gota tiende a estabilizar la forma cuando se compara con las gotas newtonianas, mientras que la elasticidad de la matriz tiene un efecto opuesto. Estos resultados se apoyan en las consideraciones teóricas que indican que la elasticidad de la fase dispersa tiende a aumentar la tensión interfacial dinámica (bajo condiciones de flujo dinámico), haciendo que las gotas sean más difíciles de deformar. Por el contrario, la elasticidad del fluido de la matriz, produce un esfuerzo extensional (en dirección al flujo) en uno de los extremos de la gota, conduciendo a la deformación o estiramiento de la misma [75, 77]. En las recopilaciones teóricas realizadas por Utracki [78], la elasticidad es abordada desde otro punto de vista. Aquí la elasticidad de la gota se refiere a la recuperación de la deformación una vez el flujo es detenido, es decir, junto con la tensión interfacial hace parte de las fuerzas restauradoras que tienden a mantener la forma.

Por su parte, los efectos de la coalescencia en la morfología final deben ser considerados cuando la mezcla ya no es un sistema diluido, es decir, cuando la fracción volumétrica de la fase dispersa ya no es menor a la unidad [79]. Además de ser función de la concentración, la coalescencia también depende de la movilidad molecular (movimientos Brownianos) de los fluidos componentes; haciendo que la viscosidad sea un factor importante en este proceso. Se debe tener en cuenta que la coalescencia puede presentarse incluso cuando se tienen condiciones de reposo, lo que se encuentra explicado por las interacciones de Van der Waals [55, 56, 75].

El evento crítico en la coalescencia es la colisión entre dos gotas. Cuando la concentración de la fase dispersa aumenta, la probabilidad de que las gotas colisionen es más alta, ya que la cantidad de partículas por unidad de área es mayor [65]. Conforme con la revisión bibliográfica [5, 56, 65], varios pasos son necesarios para que la coalescencia ocurra: primero, el flujo externo aplicado hace que las gotas colisionen e interactúen durante un tiempo finito, causando que el fluido (en este caso la película de la matriz) entre las dos gotas se drene hasta que el espesor de la película disminuya, y finalmente, se produzca la ruptura de la interfaz, lo que resulta en la coalescencia de las dos gotas en una de mayor tamaño. Este proceso se encuentra ilustrado en la figura 3.11.



**Figura 3. 11.** Representación esquemática de los planteamientos teóricos que explican el proceso de coalescencia.

Como puede apreciarse, los efectos de elasticidad y coalescencia no pueden ser despreciados, desde que su influencia en el tamaño final de la fase dispersa es evidente. En este punto, y de acuerdo con la fundamentación teórica planteada, surgen los cuestionamientos que hacen parte de los propósitos de la investigación y tienen como función encausar el desarrollo del trabajo presentado, estos son:

- ¿Es posible predecir la morfología desde que se tengan en cuenta las propiedades reológicas de los componentes y las condiciones de procesamiento, en el caso de las mezclas de polímeros multicomponentes?
- ¿La compatibilización de mezclas inmiscibles por medio de un tratamiento mecánico externo es igual o más efectiva a la hora de mejorar las propiedades mecánicas, que la compatibilización por medio del uso de agentes compatibilizantes?

## IV. MATERIALES Y MÉTODOS

---

En esta sección se describen los materiales utilizados, los procedimientos experimentales, y los métodos de caracterización.

### **4.1 Descripción de materiales utilizados.**

Para las mezclas ternarias de poliolefinas fueron utilizados un polipropileno isotáctico (PP), un polietileno de alta densidad (HDPE) de referencia DOW 6200 y un polietileno de baja densidad (LDPE) tipo DOW 640I. Para la fabricación de las mezclas cuaternarias se utilizaron las tres poliolefinas ya mencionadas y un poliestireno (PS) FT STYRON tipo 686E DOW. Las propiedades generales de estos polímeros vírgenes se encuentran en las fichas técnicas anexas al final del trabajo.

Adicionalmente, las mezclas cuaternarias recicladas fueron preparadas con plásticos post-consumo, teniendo polipropileno (PPr), polietileno de alta densidad (HDPEr), polietileno de baja densidad (LDPEr) y poliestireno cristal (PSr).

### **4.2 Metodología de fabricación de mezclas**

#### **4.2.1. Mezclas ternarias de poliolefinas: Equipo de mezclado y condiciones de proceso.**

Las mezclas vírgenes ternarias de poliolefinas fueron fabricadas en un reómetro de torque marca Haake Rheomix 3000 OS, con una capacidad en la cámara de mezclado de 310 cm<sup>3</sup>, incluyendo el volumen ocupado por los rotores tipo Roller. Las condiciones de mezclado fueron establecidas de la siguiente manera: una temperatura de proceso de 200°C, una velocidad de rotación de 40 rpm, y un tiempo de residencia de 300 segundos. El torque requerido para efectuar el mezclado fue registrado continuamente.

La velocidad de rotación de los Roller, equivale a una velocidad mínima de 9.36 s<sup>-1</sup> y una velocidad máxima de cizalla de 47.34 s<sup>-1</sup>, las cuales fueron calculadas a partir de la ecuación 8 [80].

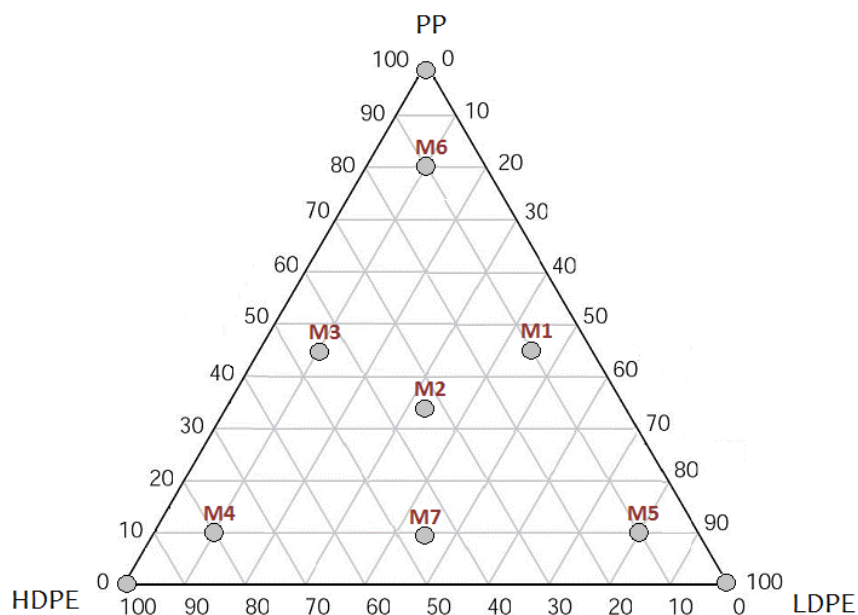
$$\dot{\gamma} = \frac{\pi * D * N}{60 * h} \quad (8)$$

donde  $N$  corresponde a las revoluciones por minuto durante el procesamiento,  $D$  es igual al diámetro de los rotores, en este caso  $67.91 \text{ mm}$  y  $h = 13.96 \text{ mm}$  y  $2.76 \text{ mm}$ , la cual es la distancia máxima y mínima entre el rotor y la camisa de la cámara de mezclado, respectivamente.

#### 4.2.1.1. Diseño Experimental.

Las composiciones de las mezclas ternarias fueron dadas por un diseño de mezclas, el cual es particularmente útil cuando los factores experimentales a ser estudiados son los componentes de la mezcla, y las variables de respuesta están en función de las proporciones relativas de cada componente.

El tipo de arreglo experimental planteado fue un diseño simplex centroide con siete mezclas terciarias, al que fueron añadidos los tratamientos de las mezclas puras o los vértices extremos. Estos tratamientos experimentales están señalados en el triángulo de la figura 4.1, el cual representa el espacio geométrico que describe el diseño experimental. Para mayor claridad, las siete mezclas terciarias y las tres mezclas puras, están especificados en la tabla 4.1, expresada con porcentajes en peso.



**Figura 4.1.** Representación geométrica del diseño simplex centroide con vértices.



**Tabla 4.1.** Composición de las mezclas dadas por el diseño experimental.

Tipo de Mezclas	Diseño de Mezclas		
	%PP	%HDPE	%LDPE
<i>Mezclas terciarias</i>			
<b>1</b>	45	10	45
<b>2</b>	33.3333	33.3333	33.3333
<b>3</b>	45	45	10
<b>4</b>	10	80	10
<b>5</b>	10	10	80
<b>6</b>	80	10	10
<b>7</b>	10	45	45
<i>Mezclas puras</i>			
<b>Vértice PP</b>	100	0	0
<b>Vértice HDPE</b>	0	100	0
<b>Vértice LDPE</b>	0	0	100

Este tipo de arreglo experimental es realizado con el objetivo de observar la influencia de la composición en las propiedades finales del material. Por tal motivo, las replicaciones de los tratamientos fueron independientes y aleatorias con el propósito de controlar el error experimental, y las variables de respuesta a evaluar mediante este diseño fueron:

- Módulo de Elasticidad en flexión.
- Resistencia máxima a la flexión.

Para determinar la significancia de los modelos matemáticos, que estiman los efectos de los factores en las variables de respuesta, se utilizó un análisis de varianza (ANOVA) mediante el programa estadístico Statgraphics. Antes de efectuar este análisis, se verificaron los supuestos de normalidad y homogeneidad de varianzas, dado que la validez de los resultados obtenidos en cualquier análisis estadístico queda supeditada a que los supuestos del modelo se cumplan [81]. Una vez finalizados los análisis previos, se realizó la optimización de las variables de respuesta a través de la metodología de superficie de respuesta (RSM, por sus siglas en inglés), donde es posible

representar gráficamente las respuestas como una superficie sólida en un espacio tridimensional [82]. El objetivo eventual de la RSM, consiste en determinar la combinación óptima de los componentes [83].

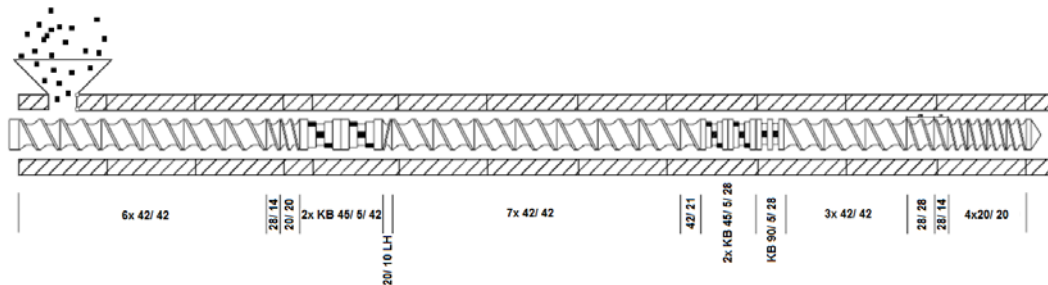
#### **4.2.2. Mezclas cuaternarias de Poliolefinas/PS: Equipo de mezclado, condiciones de proceso.**

Las mezclas se prepararon en fundido utilizando una extrusora de doble husillo, modular y corrotativa Werner-Pfleiderer ZSK30, con la asistencia de un alimentador gravimétrico tipo K-Tron cuya velocidad de flujo másico fue de 4 Kg/h. Una velocidad de rotación de 150 rpm y una temperatura de procesamiento de 200°C a lo largo de todo el perfil de extrusión, fueron las condiciones de mezclado establecidas durante la operación de la extrusora. Después del proceso de extrusión los perfiles obtenidos en forma de filamentos, fueron enfriados en un baño de agua y subsecuentemente fueron pelletizados.

Para la configuración del husillo se utilizó una combinación de elementos de conducción y mezclado, presentados en la figura 4.2. El primer bloque de elementos en la zona de alimentación está compuesto por elementos de conducción con paso largo (42mm) y estrecho (28 y 20 mm), para transportar y facilitar la compresión y fusión de los gránulos sólidos, respectivamente. En la secuencia fueron adicionados elementos de mezclado (2 elementos KB 45/5/42), que contribuyen con la dispersión del componente minoritario, dadas las altas velocidades de cizallamiento proporcionadas en esta zona y un elemento de paso reverso (LH 20/10), que produce un flujo de contrapresión, el cual promueve la fusión total del material.

Adicionalmente, se encuentra un conjunto de tres elementos de mezclado (2xKB45/5/28 + KB90/5/28), cuyos anchos de menor espesor están orientados a ofrecer un mezclado distributivo; seguido por elementos de conducción, cuya principal función es conducir el material hasta el cabezal de extrusión, donde, la disminución de paso de los últimos elementos (de 42 a 20 mm) permite crear un aumento en la presión local. De esta forma, el polímero es forzado a pasar por el

cabezal debido al gradiente de presión generado entre la entrada y la salida del mismo. Esta disposición de husillo fue utilizada previamente para estudiar el desarrollo morfológico en diferentes tipos de mezclas (ver por ejemplo, Canevarolo et al. [44, 79])



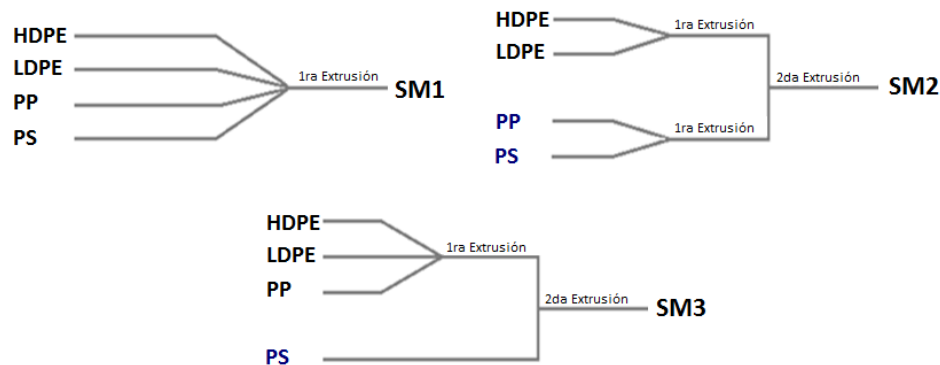
**Figura 4.2.** Configuración del husillo utilizado para el procesamiento de las mezclas.

#### 4.2.2.1 Procedimiento Experimental

Las mezclas cuaternarias vírgenes fueron preparadas mediante la adición de un 5 y 10% en peso de PS, a la composición de la mezcla ternaria de poliolefinas definida como el punto óptimo del diseño de mezclas anterior, dada por 73.40% de HDPE, 20% de LDPE y 6.6% de PP, expresados como porcentajes en peso. El aumento de un 5% en peso de PS, se realizó con el fin de estudiar la influencia de la concentración en la morfología desarrollada y por ende en las propiedades finales. Por su parte, las mezclas cuaternarias recicladas fueron preparadas adicionando un 10% de PS reciclado (PS<sub>r</sub>), a una mezcla ternaria de poliolefinas recicladas, con la misma composición de la mezcla ternaria virgen; esto con el objetivo de estudiar el efecto del material reciclado y sus características reológicas en la morfología final.

Tres diferentes secuencias de mezclado fueron implementadas para preparar todas las mezclas cuaternarias, con el fin de observar si el orden de mezclado afecta las condiciones reológicas de la mezcla y por ende la morfología final. Las secuencias fueron: SM1) mezclado simultaneo de los cuatro componentes (HDPE+LDPE+PP+PS); SM2) preparación de la mezcla binaria (HDPE/LDPE) y posterior mezclado con la mezcla binaria (PP/PS); y SM3) preparación de la

mezcla ternaria de poliolefinas (HDPE/LDPE/PP), antes de ser mezclada con los pellets de PS. Estas se encuentran ilustradas en el esquema de la figura 4.3.



**Figura 4.3.** Esquema secuencia de mezclado para la preparación de mezclas cuaternarias

### 4.3 Métodos de caracterización y condiciones de ensayo

#### 4.3.1 Análisis térmico de la materia prima

Las temperaturas de fusión y de transición vítrea para los polímeros semicristalinos y amorfos utilizados en este estudio fueron determinados mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) según el procedimiento planteado por la norma ASTM D3418-03. Las medidas se realizaron utilizando un equipo TA Instruments DSC Q200, en una atmósfera de nitrógeno. El rango de temperatura evaluado comienza en  $-90^{\circ}\text{C}$  hasta  $200^{\circ}\text{C}$  a una velocidad de calentamiento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Para cada material se realizó borrado térmico.

#### 4.3.2. Caracterización reológica.

Para las mezclas ternarias de poliolefinas, la caracterización reológica durante el mezclado de los polímeros fue realizada a partir de las mediciones de torque vs tiempo, reportadas en el reómetro de torque; y el comportamiento reológico de los polímeros puros (sin mezclar), fue determinado en un reómetro rotacional Kinexus Pro de Malvern utilizando dos tipos de ensayo: el ensayo de flujo de equilibrio que permite describir la curva reológica a bajas velocidades de cizalladura y observar el plateau Newtoniano, y el ensayo dinámico en modo oscilatorio que permite alcanzar velocidades de cizalladura mayores, que están

dentro del rango de velocidades del proceso de extrusión (Las especificaciones sobre este tipo de ensayo se encuentran descritas con mayor detalle en el siguiente párrafo). Las medidas reológicas en los reómetros de torque y rotacional fueron realizadas a 200°C, correspondiente a la temperatura de procesamiento de las mezclas.

En el caso de las mezclas cuaternarias vírgenes y recicladas, la caracterización reológica fue realizada a los cuatro polímeros componentes individuales (sin mezclas) y a las mezclas HDPE/LDPE, PP/PS y HDPE/LDPE/PP, utilizando un reómetro rotacional Kinexuss Pro de Malvern en modo oscilatorio, con esfuerzo controlado y configuración de platos paralelos. Las propiedades reológicas, como la viscosidad ( $\eta$ ) y el módulo elástico ( $G'$ ), fueron medidas en un intervalo de frecuencias de 0.1 a 100 Hz a 200°C, correspondiente a la temperatura de extrusión. Antes de realizar las mediciones, un ensayo de barrido de esfuerzos con frecuencia fija de 1Hz, se llevó a cabo para todos los materiales, con el fin de asegurar que las propiedades estuvieran dentro del régimen viscoelástico lineal, y el 75% del esfuerzo máximo fue tomado como la amplitud para hacer los ensayos de barrido de frecuencia. La regla de Cox-Merz donde  $\eta(\dot{\gamma}) = \eta^*(\omega)$ , asume como válida.

Las estimaciones de las relaciones de viscosidad  $p$  se hicieron utilizando la expresión de velocidad de cizalladura en el dado de extrusión, la cual es presentada en la ecuación (9). Donde  $R = 0.16 \text{ cm}$  es el radio capilar del dado, y  $Q = 8.86 \text{ cm}^3/\text{min}$  el valor promedio de velocidad de flujo volumétrico para todas las mezclas. Esta aproximación fue realizada con anterioridad por Favis [73].

$$\dot{\gamma} = 4 Q / \pi R^3 \quad (9)$$

#### **4.3.3 Caracterización morfológica.**

Para determinar la morfología y la distribución de las fases de las mezclas ternarias de poliolefinas, se empleó microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando un microscopio JSM-6490 marca Jeol bajo un voltaje de 15kV. El

material resultante del proceso de mezclado fue fracturado en frío con el propósito de evidenciar una mejor superficie; sin embargo, ningún contraste entre las fases fue obtenido por medio de disolución, debido a la similitud química entre las poliolefinas.

El mismo microscopio electrónico de barrido bajo un voltaje de 20kV fue utilizado para examinar las morfologías de las mezclas cuaternarias. Para el análisis, los extruidos fueron fracturados en la dirección longitudinal, después permanecer sumergidos durante 15 minutos en nitrógeno líquido. Esto permitirá una mejor definición, en caso de obtener la morfología fibrilar que es uno de los objetivos del presente estudio. Con el fin de mejorar el contraste entre las fases, fue necesario disolver la fase de PS, por inmersión de las muestras fracturadas en cloroformo a 50°C durante 14 horas, y posteriormente fueron secadas en la estufa de vacío a una temperatura de 60°C por 6 horas.

Además de las micrografías SEM, un analizador de imagen semi-automático, Image J, fue utilizado en las mezclas cuaternarias para cuantificar el diámetro y la distribución de tamaño de la fase dispersa de PS. Por razones estadísticas, se analizaron al menos 3 micrografías SEM por cada muestra, de donde se obtuvo una medición aproximada de 200 a 400 partículas dispersas. Para todas las mezclas cuaternarias se obtuvieron los valores de diámetro promedio número ( $d_n$ ), diámetro promedio volumen ( $d_v$ ), y las distribuciones de tamaño de partícula. Los diámetros promedio fueron determinados para partículas de la fase dispersa totalmente esféricas; para lo que se usó un descriptor morfológico que estableció la forma circular mediante la ecuación dada por  $F = 4\pi A/P^2$ , donde  $A$  es el área y  $P$  el perímetro (esfericidad de la partícula cuando  $F = 1$ ).

Los valores de  $A$  fueron usados además para calcular los diámetros de las partículas esféricas ( $d_i$ ), utilizando la ecuación dada por  $d_i = \sqrt{4/\pi \cdot A}$ , y los resultados obtenidos fueron usados para determinar los diámetros promedio  $d_n$  y  $d_v$  por medio de las ecuaciones (10) y (11), donde  $n$  es el número de partículas.

$$d_n = \frac{\sum_i d_i}{n}, \quad (10)$$

$$d_v = \left( \frac{\sum_i d_i^3}{n} \right)^{1/3} \quad (11)$$

#### **4.3.4. Caracterización mecánica.**

La caracterización mecánica de las mezclas ternarias y cuaternarias fue realizada por medio de un ensayo de flexión con tres puntos de apoyo conforme al procedimiento planteado por la norma ASTM D790 -07. La máquina de ensayos marca Instron 3366, fue operada con una celda de carga de 500 N, una velocidad de mordazas de 1.30 mm/min y una separación entre los soportes de 50 mm. Para cada una de las mezclas, se ensayaron cinco probetas estándares de dimensiones generales 127 x 12.7 x 3.2 mm. El ensayo fue detenido al fallar la probeta o cuando se alcanzó la máxima deformación permitida en la superficie externa del espécimen de prueba. Las probetas fueron obtenidas mediante moldeo por compresión.

##### *4.3.4.1 Procedimiento de prensado de las probetas*

El procedimiento de moldeo por compresión de las probetas se realizó en una prensa hidráulica que posee un sistema de enfriamiento en ambas placas. Luego de transcurrir 10 minutos a una temperatura de 210 °C, los pellets sólidos se funden en las cavidades del molde de acero donde fueron cargados y posteriormente, el conformado se logra ejerciendo una presión 95.76 kPa durante 5 minutos. El molde se enfría manteniendo esta presión hasta alcanzar los 70 °C, cumpliendo un tiempo total de moldeo de 18 minutos aproximadamente. La temperatura ambiente se alcanza por inmersión del molde en un baño de agua.

## V. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 5.1 Análisis térmico de materias primas

Los resultados presentados en la tabla 5.1 muestran valores únicos de temperaturas de fusión y/o transición vítrea tanto para los polímeros vírgenes como para los reciclados, con la excepción del LDPE<sub>r</sub> reciclado que presenta dos picos de fusión, dado por la contaminación de este polímero con HDPE<sub>r</sub>. Los datos de índices de fluidez y densidades de fundido obtenidos de acuerdo con la norma ASTM D1238-10, fueron determinados a 200°C, la misma temperatura con la que se fabricaron todas las mezclas vírgenes y recicladas.

**Tabla 5.1.** Características de los polímeros estudiados.

Polímero	T <sub>m</sub> o T <sub>g</sub> (°C)	Densidad en fundido (g/cm <sup>3</sup> )	MFI (g/10 min)	Temperatura(° C) / Carga (K)
<i>Polímeros Vírgenes</i>				
PP	167.21	0.81	6.4	200 / 2.16
HDPE	167.64	0.80	0.3	200 / 2.16
LDPE	133.74	0.85	2.9	200 / 2.16
PS	109.97	0.99	4.3	200 / 5
<i>Polímeros Reciclados</i>				
PP <sub>r</sub>	161.25	0.79	5.9	200 / 2.16
HDPE <sub>r</sub>	134.88	0.85	7.6	200 / 2.16
LDPE <sub>r</sub>	110.27*	0.89	1.2	200 / 2.16
PS <sub>r</sub>	104.40	0.99	8.2	200 / 5

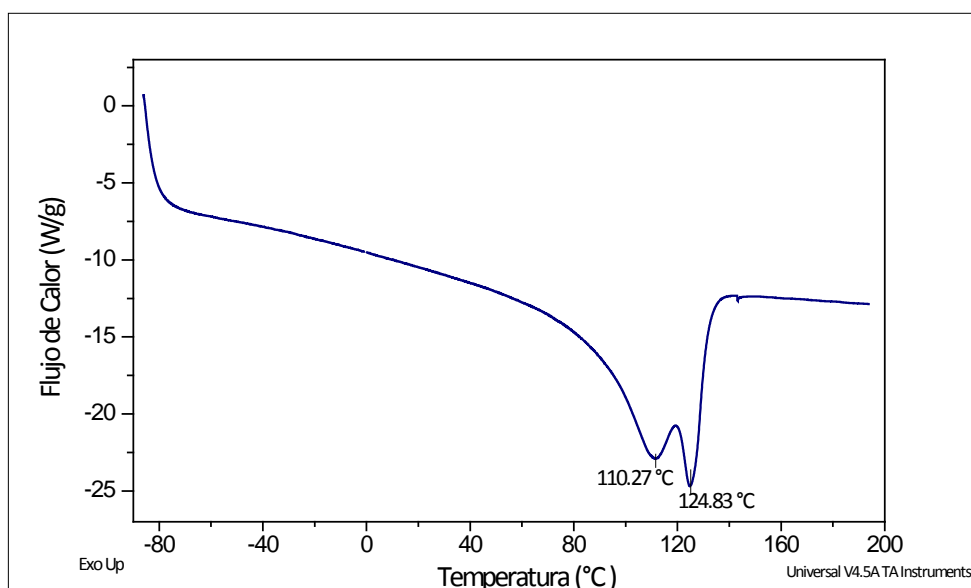
Los criterios establecidos para definir la temperatura a la cual deben ser procesados los polímeros (para polímeros semicristalinos  $T_p \approx T_f + 50^\circ\text{C}$  y para amorfos  $T_p \approx T_g + 100^\circ\text{C}$  [84]), hacen pensar que la temperatura utilizada en esta investigación es relativamente baja si se consideran los datos presentados en la tabla 5.1. Sin embargo, la temperatura de 200°C fue definida con base en algunos trabajos encontrados en la literatura científica, entre ellos: *i*) los estudios sobre la plastificación de polímeros realizados por Han et al [70, 85, 86],



donde se introduce el concepto de “temperatura crítica de flujo” ( $T_{cf} \approx T_g + 55^\circ\text{C}$ ,) como la temperatura de procesamiento para los polímeros amorfos; *ii*) la investigación sobre mezclas miscibles desarrollada por Burch y Scott [3], donde se estima que entre un 80 y 90% de la energía requerida para fundir los polímeros es generada por la disipación viscosa, proporcional a la velocidad de cizalladura y la viscosidad de los componentes; y por último, *iii*) las consideraciones encontradas en distintos trabajos [63, 69] donde se señala que las temperaturas altas no solo promueven procesos de escisión de cadenas poliméricas perjudiciales para las propiedades mecánicas de los polímeros, sino que favorecen los procesos de coalescencia, al disminuir la viscosidad de la matriz y permitir su fácil drenaje entre dos partículas cercanas. Esto último, es explicado con detalle más adelante en el presente capítulo.

### 5.1.1. Análisis de Composición

Después de examinar los resultados mecánicos de las mezclas cuaternarias recicladas se evidencio la contaminación de uno de los plásticos post-consumo por otro. Esto fue corroborado con la curva DSC para el LDPEr reciclado donde se muestran dos picos de fusión; uno de los cuales corresponde a la fusión de cristales de HDPEr, es decir, existe una mezcla entre HDPE/LDPE. Ver figura 5.1.



**Figura 5.1.** Termograma del segundo ciclo de calentamiento para el LDPEr

A partir de la integración de los picos utilizando el software de análisis TA Instruments Universal, se obtienen los datos de entalpías (J/g) y energías térmicas asociadas (Joules) a los picos de fusión de los cristales. Estos datos junto con los porcentajes teóricos de cristalinidad y la relación que se presenta en la ecuación (12) permiten calcular la cantidad del HDPE presente en la muestra de LDPE. Ver tabla 5.2.

$$\% X_c = \left( \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f_c}^\circ} \right) * 100 \quad (12) [87]$$

donde  $\Delta H_f$  es calor de fusión asociado al pico de la curva DSC y  $\Delta H_{f_c}^\circ$  es la entalpía de fusión del polímero con una cristalinidad del 100%, para los polietilenos se uso el valor de 293J/g [88]. Los cálculos realizados para determinar el porcentaje de HPDE presente en la muestra son presentados a continuación:

**Tabla 5.2.** Datos teóricos de los porcentajes de cristalinidad para los polietilenos y datos asociados a los picos de fusión de la curva DSC de una muestra de LDPEr.

<i>Datos para el pico de fusión correspondiente al LDPEr</i>	
$T_f = 110.27^\circ\text{C}$	$\% \chi_c = 33 - 53 [89]$
$\Delta H_{f_{LDPE}} = 10.41 \text{ J/g}$	Energía térmica=0.1187 J
<i>Datos para el pico de fusión correspondiente al HDPEr</i>	
$T_f = 124.83^\circ\text{C}$	$\% \chi_c = 35 - 90 [89]$
$\Delta H_{f_{HDPE}} = 80,59 \text{ J/g}$	Energía térmica=0.9187 J

La ecuación 14 y el promedio del porcentaje de cristalinidad son utilizados para calcular el valor real del calor de fusión de los cristales de HDPE.

$$\text{Paso 1: } \% X_c = \left( \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f_c}^\circ} \right) * 100 \rightarrow \rightarrow \Delta H_f = \frac{\% X_c * \Delta H_{f_c}^\circ}{100}$$

$$\Delta H_f = \frac{62,5 * 293 \text{ J/g}}{100} \rightarrow \rightarrow \Delta H_{f_{real\ HDPE}} = 183.12 \text{ J/g}$$

El calor de fusión obtenido a partir de la integración del pico correspondiente al HDPE ( $80,59 J/g$ ), fue menor que el valor real obtenido ( $183.12 J/g$ ) debido al efecto de disolución del HDPE en el LDPE o viceversa. Y a partir de estos dos valores de entalpia, se obtiene el % de HDPE presente en la mezcla.

$$\text{Paso 2: } \%HDPE = \left( \frac{80,59 J/g}{183.12 J/g} \right) * 100 = 44\%$$

Posteriormente, este porcentaje de HDPE es utilizado para calcular la integral normal corregida y el porcentaje real de cristalinidad del HDPE:

$$\text{Paso 3: } \text{Integral normal corregida} = \frac{80,59 J/g}{0.44} = 203.61 J/g$$

$$\text{Paso 4: } \%X_{HDPE} = \left( \frac{203.61 J/g}{293 J/g} \right) * 100 = 69.49\%$$

Con este valor de entalpia corregida se realiza nuevamente el paso 2 y se obtiene los porcentajes de HDPE y LDPE corregidos:

$$\%HDPE = \left( \frac{80,59 J/g}{203.61 J/g} \right) * 100 = 39.58\%$$

$$\%LDPE = 100 - \%HDPE = 60.42\%$$

## 5.2 Mezclas ternarias de Poliolefinas.

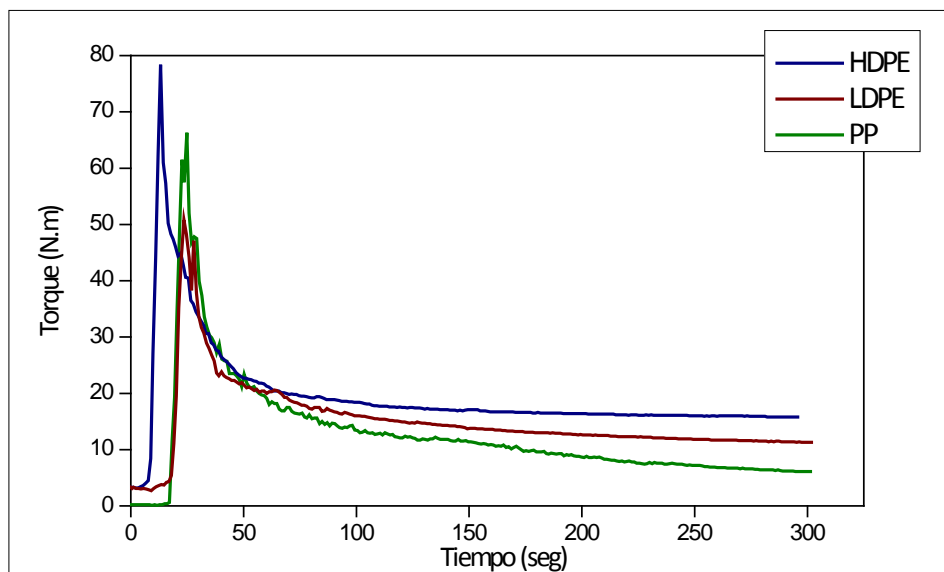
### 5.2.1. Análisis reológico.

#### 5.2.1.1 Reometría de torque

Las medidas de torque durante las operaciones de mezclado de polímeros son especialmente útiles cuando se desea medir indirectamente el progreso de una reacción cuando son añadidos copolímeros o moléculas reactivas [55]. Sin embargo, las mezclas preparadas en este estudio fueron realizadas sin ningún tipo de agente compatibilizante, por lo cual las curvas torque vs tiempo, ofrecen información sobre el comportamiento reológico durante el procesamiento y sugieren medidas implícitas de viscosidad. Cuando los pellets son alimentados en

la cámara de mezclado, se reporta un aumento rápido del torque por la carga de material sólido, que se encuentra a temperatura ambiente. Seguido de esto, el torque presenta una caída drástica debido a que el material sólido, se suaviza al ser calentado por encima de su temperatura de fusión o de transición vítrea, y finalmente se alcanza un valor estable.

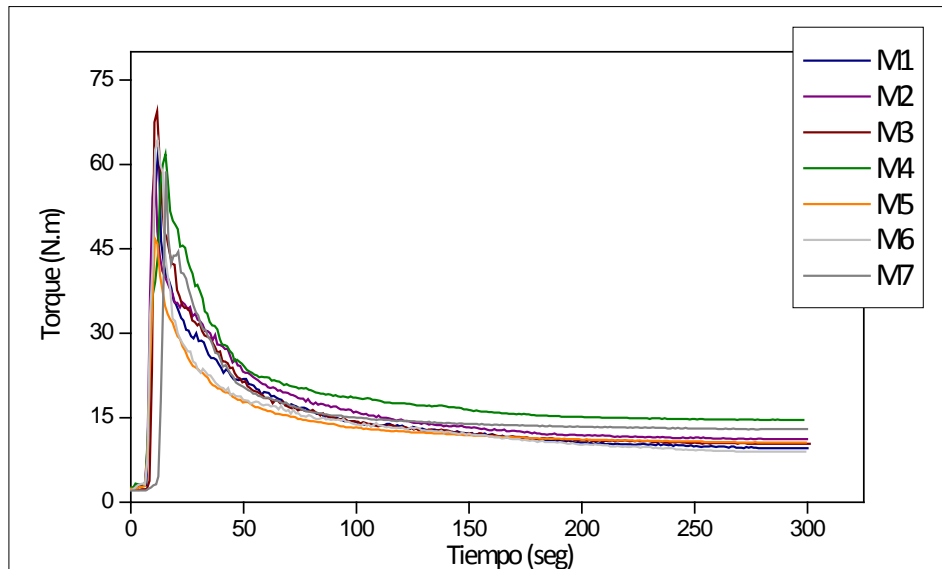
El mismo tratamiento que se efectuó en las mezclas ternarias fue realizado para los polímeros puros, cuyas curvas descritas en la figura 5.2, muestran que el HDPE requiere mayor torque inicial ( $78.4 \text{ N.m}$ ) para empezar a fluir, lo que hace que el material sea más difícil para procesar en comparación con los otros. Además, se observa que aunque el LDPE presenta el torque inicial más bajo, al finalizar los 300 segundos de mezclado, la disminución en el torque del PP es mayor.



**Figura 5.2.** Reometrías de torque para los polímeros puros constituyentes

Las diferenciaciones entre torques iniciales no se hacen presentes al realizar las reometrías correspondientes a las siete mezclas ternarias. Ver figura 5.3. Es decir, incluso la mezcla M4, cuyo alto contenido de HDPE (80 % en peso) hace esperar torques elevados, reporta un valor de  $61.8 \text{ N.m}$  equiparable a los torques de las otras mezclas. Por lo tanto, se puede inferir que la adición de los otros polímeros mejora la fluidez del HDPE. Los torques iniciales máximos, para

todas las composiciones de las mezclas están alrededor de los 63  $N.m$ ; a diferencia del torque reportado para la mezcla M5 de 46.8  $N.m$ , cuya composición de 10PP/10HDPE/80LDPE, guarda relación con el comportamiento presentado por el LDPE puro.



**Figura 5.3.** Reometrías de torque de las siete mezclas ternarias PP/HDPE/LDPE.

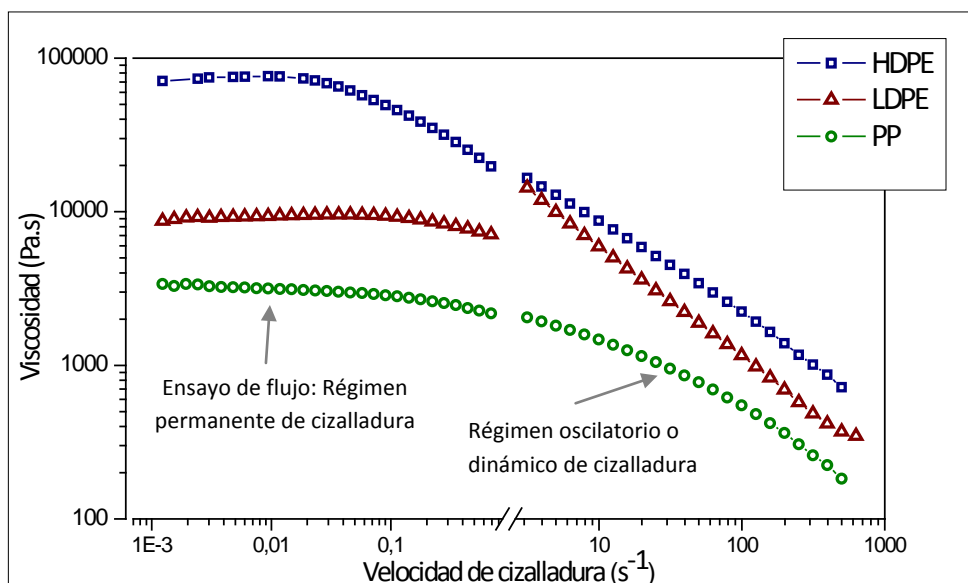
Se observó que aunque todas las mezclas fueron preparadas bajo las mismas condiciones, en el caso de la mezcla M6 no se presentó fusión total del componente mayoritario (80% de PP), ya que una vez realizado el mezclado se encontraron pellets sólidos de PP. Cuando bajas cantidades de un componente con alta viscosidad es adicionado a una matriz de baja viscosidad, la viscosidad de la mezcla aumenta repentinamente por la presencia de dominios relativamente rígidos y se requiere una contribución mayor de energía para lograr fundir el material, esto mismo fue visto en los trabajos de Groeninckx [65]. Lo contrario no ocurre, es decir, cuando se adicionan bajas cantidades de un componente con baja viscosidad (10%PP) a una matriz viscosa (80%HDPE), como es el caso de la mezcla M4, no se alcanza a alterar significativamente la contribución total de energía y se produce la fusión de los componentes. Las consideraciones anteriores, apoyadas en las diferencias de viscosidad entre el PP y el HDPE, son además sustentadas con las curvas de flujo analizadas en el siguiente numeral.

### 5.2.1.2 Reometría rotacional

La reometría rotacional realizada en los dos modos de ensayo, se hizo con el objetivo de caracterizar una curva de flujo más completa, que permita apreciar el primer plateau newtoniano y la zona pseudoplástica no newtoniana descrita por el modelo de ley de potencias.

Las curvas de viscosidad obtenidas en la figura 5.4, muestran un comportamiento típico de los polímeros, donde la viscosidad  $\eta$  es función de la velocidad de cizalladura  $\dot{\gamma}$ , y decrece a medida que  $\dot{\gamma}$  aumenta. Además, permiten observar, que la viscosidad del HDPE es mucho mayor que las viscosidades de los otros polímeros, en todo el intervalo de velocidades de cizalladura medido. A pesar de que el HDPE tiene mayor resistencia al flujo, presenta un carácter pseudoplástico más acentuado, ya que la zona del plateau newtoniano donde la viscosidad es constante e independiente de las deformaciones aplicadas, es más corta en comparación a la presentada por los demás polímeros. Asimismo, la diferencia de viscosidades es más evidente a bajas velocidades de cizalladura.

La magnitud de la velocidad de cizalladura utilizada para preparar las mezclas, no está dentro del rango de velocidades de deformación aplicadas en los procesos de extrusión.



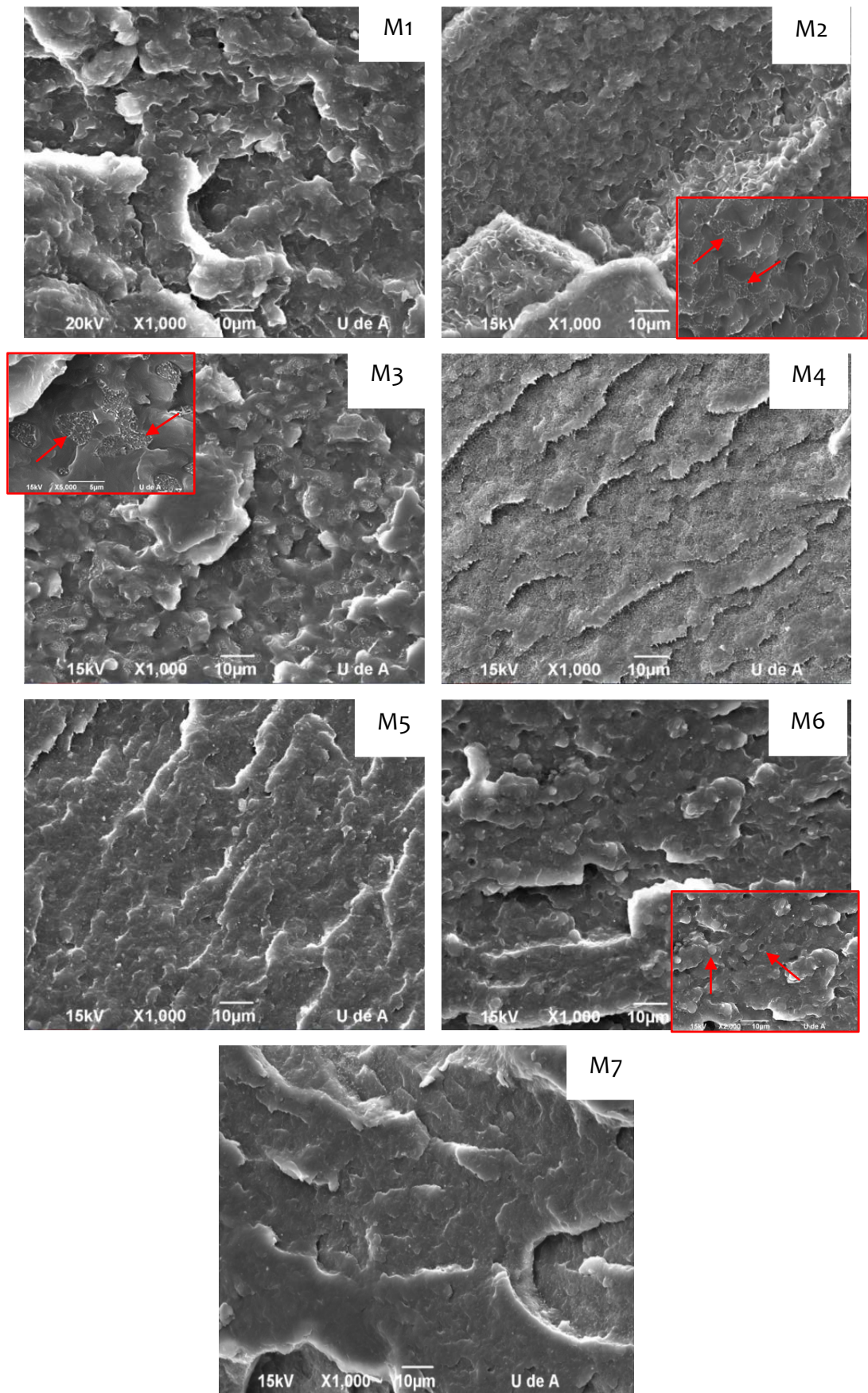
**Figura 5.4.** Viscosidad de los materiales como una función de la velocidad de cizalladura, medida a 200°C.

### **5.2.2. Análisis morfológico**

De acuerdo con la revisión bibliográfica, la morfología de mezclas inmiscibles como lo son las mezclas de poliolefinas, se categoriza principalmente en morfologías continua-dispersa y co-continua. En el caso particular de las mezclas ternarias preparadas en este estudio, la composición cumple un papel decisivo en la forma en que se encuentren dispuestas las fases. Sin embargo, la identificación de tales fases y su estado dentro de la mezcla no fue posible debido a las limitaciones que se tienen con la técnica SEM, al no poder lograr un contraste para este tipo de sistemas con similitud química.

Las micrografías mostradas en la figura 5.5, muestran morfologías heterogéneas propias de los sistemas de mezclas inmiscibles. Especialmente, las mezclas M2, M3 y M6 muestran morfologías tipo fase continua - fase dispersa. Donde aparentemente, las mezclas M2 y M3 tienen una fase dispersa que presenta una sub-inclusión de una segunda fase, morfología conocida como matriz - gotas compuestas; cuyas composiciones son (33.33PP/33.33HDPE/33.33LDPE) y (45PP/45HDPE/10LDPE) respectivamente. La afinidad química podría ser la responsable del encapsulamiento de un polietileno por otro (LDPE-HDPE). En el caso de la mezcla M6 se presenta una dispersión de dos fases separadas en una matriz continua, que bien podría tratarse de una matriz de PP, dada la composición de la mezcla (80PP/10HDPE/10LDPE).

No obstante, estas consideraciones no dejan de ser presunciones, y es necesaria la utilización de otra técnica de caracterización que permita la identificación entre las fases. En las demás mezclas examinadas no se observa dispersión de una fase en otra, y más bien sus morfologías parecen acercarse a la continuidad de las fases.



**Figura 5.5.** Morfologías obtenidas para las siete mezclas ternarias de poliolefinas preparadas a través del mezclado en un reómetro de torque.



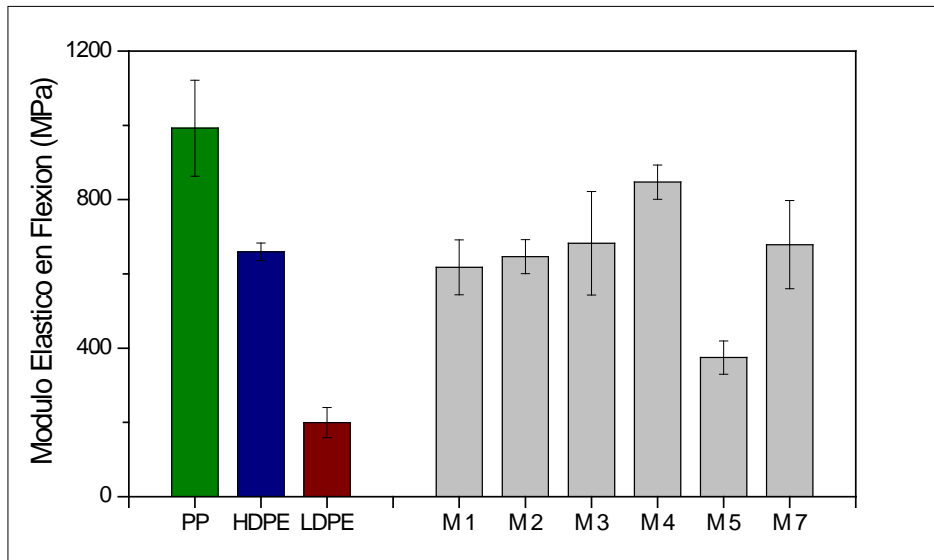
### **5.2.3. Análisis mecánico.**

Atendiendo a la finalidad de desarrollar productos con desempeños mecánicos adaptados a las aplicaciones actuales, se realiza un ensayo de flexión con el objetivo de establecer algunas de las propiedades necesarias para el diseño de componentes estructurales, como por ejemplo, los durmientes para las vías del metro de Medellín. Y aunque bien ésta clase de elementos estructurales, es fabricada a partir de formulaciones de plásticos 100% reciclados, el estudio mecánico se realizó para materiales vírgenes siguiendo el diseño de mezclas descrito en el numeral 4.2.1.1. Como se ha explicado con anterioridad, el mezclado de polímeros no es una tarea fácil y menos cuando se habla de mezclas entre varios componentes; razón por la cual fueron utilizados materiales vírgenes, donde se tiene mayor control de las propiedades de partida. Los plásticos reciclados post-consumo presentan alta variabilidad en sus propiedades, y complejidades como presencia de contaminantes con otro tipo de materiales y con otro tipo de plásticos.

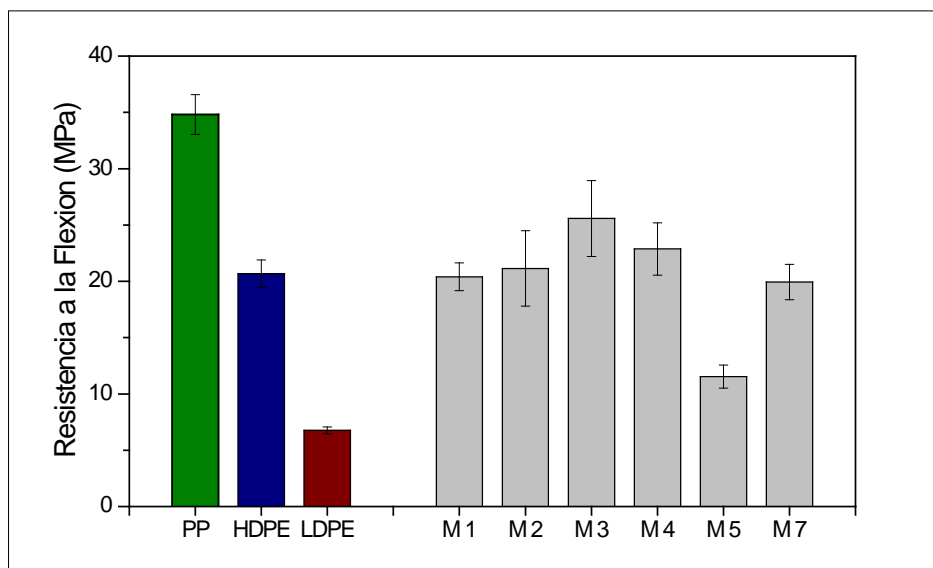
Es importante indicar que el estudio mecánico aquí descrito no fue relacionado con la morfología desarrollada, puesto que la similitud química entre los polímeros componentes no permitió lograr ninguna distinción o contraste entre las fases a través de la extracción selectiva de una de ellas. La caracterización mecánica fue realizada con el propósito de estimar los efectos de los factores en las variables de respuesta y obtener los datos necesarios para realizar la optimización a través de la metodología de superficie de respuesta (RSM).

En las figuras 5.6 y 5.7 se muestran los resultados obtenidos para el módulo elástico y la resistencia máxima a la flexión, tanto para los materiales puros como para sus respectivas mezclas ternarias. Las propiedades de flexión medidas para los materiales puros, fueron obtenidas después de realizar un ciclo térmico en el mezclador. Si bien en mezclas de polímeros inmiscibles no existe un efecto de aditividad para las propiedades que siga la regla de mezclas, el comportamiento presentado por los polímeros puros donde el rendimiento mecánico del PP es 5 veces mayor que el obtenido por el LDPE, hace esperar comportamientos

mecánicos intermedios para las mezclas que se encuentran próximas al punto central.



**Figura 5.6.** Módulo elástico en flexión para los componentes puros y sus respectivas mezclas ternarias (PP/HDPE/LDPE).



**Figura 5.7.** Resistencia máxima a la flexión para los componentes puros y sus respectivas mezclas ternarias (PP/HDPE/LDPE).

Como era de esperarse, las mezclas cercanas al centro del triángulo (M1 y M7) tuvieron comportamientos similares a la mezcla centroide (M2), con la excepción de la mezcla M3 (45PP/45HDPE/10LDPE) que presenta mejor rendimiento

mecánico especialmente en el caso de la resistencia a la flexión, cuyo valor de 25.57 MPa fue mayor que los valores obtenidos para las demás mezclas analizadas. Es importante anotar que a diferencia de las otras mezclas, el valor de la resistencia para la mezcla M3 fue obtenido al presentarse ruptura del espécimen de prueba sin llegar a la cedencia, donde ( $\sigma_{rot} = \sigma_{max}$ ) y esto en el diseño de elementos estructurales se convierte en una situación desfavorable. El 45% en peso de PP, mejora las propiedades examinadas, pero fragiliza la mezcla.

Aunque la resistencia a la flexión de la mezcla M4 (10PP/80HDPE/10LDPE) es 10.5% menos que la resistencia obtenida para la mezcla M3, su valor fue determinado cuando se alcanzó la máxima deformación permitida. Además, su resistencia fue mayor que las obtenidas por las otras mezclas ternarias. Por su parte, el módulo elástico de la mezcla M4 alcanza el valor más alto entre las mezclas analizadas. La adición de solo un 10% en peso de PP a la mezcla, aumentó esta propiedad mecánica por encima del valor obtenido para el componente puro de mayor proporción en la mezcla. Es decir, el módulo elástico en flexión para el HDPE fue de 659.48 MPa, mientras que para la mezcla M4 fue de 847.31 MPa, valor que representa tan solo un 14.63% menos del valor encontrado para el PP puro.

Según los resultados mecánicos se puede inferir que el punto óptimo obtenido por medio de RSM se encuentra en una región cercana a la mezcla M4, la cual presenta el mejor balance de las propiedades caracterizadas.

#### **5.2.4. Análisis estadístico y optimización de superficies de respuesta.**

##### *5.2.4.1. Verificación de los supuestos.*

La transformación adecuada de las variables dependientes consiguió la validación de los supuestos de normalidad y homogeneidad de varianzas. El módulo elástico en flexión se transformó utilizando  $\ln x$  en vez de  $x$  y para la resistencia a la flexión se sustituyó  $x$  por  $1/x$ .

Para las dos variables de respuesta (V.R) mencionadas se comprobó la normalidad de los residuales con un nivel de confianza del 95%. El estadístico de

prueba de Shapiro-Wilks permitió aceptar como cierta la hipótesis nula sobre la normalidad de los datos, al tener un valor  $p$  mayor que el nivel de significación establecido  $\alpha = 0.05$ . Sin embargo, el supuesto que siempre debe cumplirse, así no exista normalidad en los datos, es el de homogeneidad de varianzas, crucial para garantizar la calidad de los procedimientos estadísticos utilizados. La prueba de Levene presentada en la tabla 5.3, verifica al no rechazar la hipótesis nula, que en efecto se tiene igualdad de varianzas con un nivel de confianza del 95%.

**Tabla 5.3.** Estadísticos de prueba que verifican los supuestos del ANOVA.

V.R: Módulo elástico en flexión	V.R: Resistencia a la flexión
Estadístico W de Shapiro-Wilks=0.9511 valor-p=0.1054	Estadístico W de Shapiro-Wilks=0.9937 valor-p=0.9987
Test de Levene=0.7390 valor- p=0.6567	Test de Levene=1.5768 valor-p =0.1709

#### 5.2.4.2. Análisis de Varianza ANOVA

Después de comprobar la validez de los supuestos, se realizó un análisis de varianza ANOVA para las dos variables de respuesta y se obtuvo lo siguiente:

- *Análisis estadístico para el módulo elástico en flexión.*

**Tabla 5.4.** Modelo completo de efectos estimados para el módulo elástico en flexión.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	Relación F	Valor -p
Medio	1691.07	1	1691.07		
Lineal	7.7252	2	3.8626	77.05	0.0000
Cuadrático	1.2876	3	0.4292	21.48	0.0000
Especial Cúbico	0.0350	1	0.0350	1.79	0.1895
Error	0.6844	35	0.0196		
Total	1700.8	42			

**Tabla 5.5.** Modelo completo de los resultados.

Modelo	SE	R-Cuadrado	Ajuste R-Cuadrado
Lineal	0.2268	79.38	78.32
Cuadrático	0.1413	92.61	91.58
Especial Cúbico	0.1398	92.97	91.76

La tabla 5.4 muestra la significancia de los distintos modelos que pueden ser adaptados a los resultados del módulo elástico en flexión. El modelo cuadrático

es estadísticamente significativo con un nivel de confianza del 99%, debido a que el valor de  $p$  es inferior a 0.01. Además, el R-cuadrado presentado en la tabla 5.5, ajusta los datos de la regresión en un 91.58 %.

**Tabla 5.6.** ANOVA para el módulo elástico en flexión.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	Relación F	Valor -p
Modelo cuadrático	9.01292	5	1.8025	90.19	0.0000
Error total	0.71942	36	0.01998		
Total	9.7324	41			

Coefficiente de variación ( $C.V$ ) = 0.3329%.

La tabla 5.6 muestra el análisis de varianza para el modelo cuadrático seleccionado. El ANOVA conocido como test de significancia para los tratamientos, nos indica que al menos una media de los tratamientos difiere de la media global, lo que permite rechazar la hipótesis nula  $H_0$  con un valor  $p < 0,05$ . Con esto se puede concluir que las proporciones de los componentes de la mezcla tienen efecto entre pares de componentes sobre la variable respuesta medida. Cuando dos factores interactúan, la respuesta a los cambios de un factor está condicionada por el nivel del otro factor.

– *Análisis estadístico para la resistencia a la flexión.*

**Tabla 5.7.** Modelo completo de efectos estimados para la resistencia a la flexión.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	Relación F	Valor -p
Medio	0.1452	1	0.1452		
Lineal	0.0352	2	0.0176	65.23	0.0000
Cuadrático	0.00862	3	0.00287	61.62	0.0000
Especial Cúbico	0.000318	1	0.000318	8.24	0.0070
Error	0.001314	34	0.000038		
Total	0.19068	41			

**Tabla 5.8.** Modelo completo de los resultados

Modelo	SE	R-Cuadrado	Ajuste R-Cuadrado
Lineal	0.0164	77.44	76.26
Cuadrático	0.0068	96.41	95.90
Especial Cúbico	0.0062	97.11	96.60

**Tabla 5.9.** ANOVA para la resistencia a la flexión.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	Relación F	Valor -p
Modelo cuadrático	0.043844	5	0.00876897	187.94	0.0000
Error total	0.001633	35	0.0000046		
Total	0.04547	40			

Coefficiente de variación ( $C.V$ ) = 0.01516%.

Los resultados mostrados en las tablas 5.7, 5.8 y 5.9 permiten seleccionar el modelo cuadrático. El valor de  $p$  para este modelo es inferior a 0.01, lo cual hace posible que la elección se haga con un 99% de nivel de confianza y con un ajuste de R-cuadrado 95.90.

Según la tabla 5.7 también existe una relación estadísticamente significativa entre la resistencia a la flexión y el modelo cúbico que agrega términos que involucran productos de tres componentes. Normalmente, se seleccionaría el modelo más complicado con un valor de  $p$  inferior a 0.05; no obstante, al realizar la optimización de la variable respuesta mencionada, el punto óptimo sugerido es similar para ambos modelos, y corrobora nuevamente el efecto entre pares de componentes, excluyendo la interacción entre los tres factores.

#### 5.2.4.3 Metodología de Superficie de respuesta y optimización del Diseño.

La utilización de herramientas basadas en criterios de optimización es imprescindible. Más aún, cuando la fabricación de materiales multicomponentes limita el uso de la aproximación por tanteo para verificar una determinada propiedad. La metodología de superficie de respuesta, permite entonces establecer la combinación de los componentes que optimicen el rendimiento de la variable respuesta

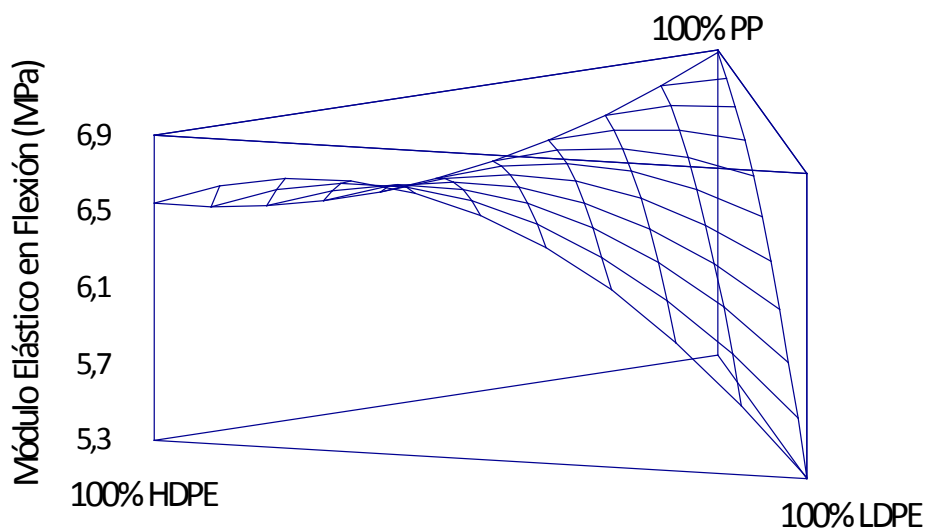
Por medio de statgraphics se optimizaron las variables de respuesta, maximizando el módulo elástico y minimizando la resistencia a la flexión debido a la transformación de la variable que fue usada ( $1/x$ ).

– *Superficie de respuesta para el módulo elástico.*

En la figura 5.8 se muestra la superficie de respuesta obtenida para el módulo elástico en flexión. Los valores de  $6.28 \times 10^{-7}\%$  para el PP, 73.44 % para el HDPE y 26.55 % para el LDPE, representan la combinación de los niveles de los factores que maximizan el módulo por encima de la región indicada.

Además, se obtiene un polinomio de segundo orden que permite la predicción de la respuesta en regiones que no fueron experimentadas en el diseño. Este polinomio se muestra en la ecuación (13).

$$\hat{Y} = 6.88866 * \%PP + 6.54346 * \%HDPE + 5.30366 * \%LDPE - 1.06309 * \%PP * \%HDPE + 1.0103 * \%PP * \%LDPE + 2.63671 * \%HDPE * \%LDPE \quad (13)$$



**Figura 5.8.** Superficie de respuesta estimada con la transformación de la variable  $(\ln(x))$ , para el modulo elástico en donde se obtienen los valores óptimos de PP, HDPE y LDPE.

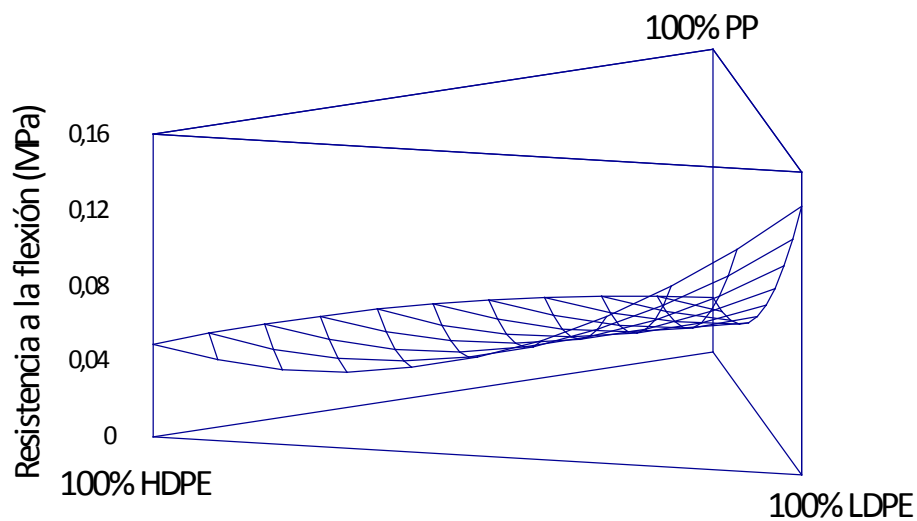
– *Superficie de respuesta para la resistencia a la flexión*

La superficie de respuesta pronosticada para el modelo elegido en el caso de la resistencia a la flexión, ilustra la forma en que ésta responde a las variaciones de los factores del diseño de experimentos. La superficie, en términos generales, muestra una curvatura un poco pronunciada, que se puede observar en la figura

5.9. El óptimo se representa por el punto mínimo de la superficie y esta dado por  $5.4555 \times 10^{-8} \%$  para el PP, 76.8096 % para el HDPE y 23.1904% para el LDPE.

La respuesta que se obtiene también se puede aproximar a un polinomio de segundo orden, el cual está dado en la ecuación (14)

$$\hat{Y} = 0.028959 * \%PP + 0.048845 * \%HDPE + 0.141913 * \%LDPE + 0,035832 * \%PP * \%HDPE - 0,13811 * \%PP * \%LDPE - 0,17352 \%HDPE * \%LDPE \quad (14)$$



**Figura 5.9.** Superficie de respuesta estimada para la resistencia a la flexión con la transformación de la variable (1/x), en donde se obtienen los valores óptimos de PP, HDPE y LDPE.

– *Definición punto óptimo.*

La combinación de los factores dada por el software statgraphics excluye la interacción entre los tres componentes. Las variables de respuesta de interés son optimizadas en una región experimental cercana, con un rango de composición de (73.44-76.80)% para el HDPE como mayor componente, y (23.19-26.55)% para el LDPE como menor componente. Este resultado tiene congruencia con la teoría encontrada para mezclas de poliolefinas [17], en el sentido que aunque los tres polímeros son inmiscibles, se ha encontrado que las mezclas HDPE/LDPE son miscibles en su fase amorfa, lo que hace que su miscibilidad sea parcial y pueda



darse en un rango de composición determinado dependiendo de las condiciones de proceso, del peso molecular y del contenido de ramificaciones.

Ciertamente, es importante realizar algunas observaciones sobre las combinaciones óptimas estimadas por statgraphics: *i*) los polinomios que permiten predecir el rendimiento de cada variable respuesta indican que el módulo elástico del punto óptimo es 1.47% menor que el máximo obtenido (mezcla M4); y que la resistencia a la flexión del óptimo predicho es 0.82% menor que el valor máximo encontrado (mezcla M3); sin embargo, *ii*) los valores de predicción para tales mezclas son menores que los valores reales obtenidos, es decir, tienen una desviación positiva sobre los modelos de regresión. De esta forma, los valores de resistencia y módulo predichos para los puntos óptimos estimados si representan los valores máximos dados por los modelos de regresión; por último, *iii*) se debe definir una combinación única de los factores cercana a la región de optimización, aunque esto implique que el punto óptimo señalado sea un poco menor que los óptimos predichos.

Luego del anterior análisis, y con base en las estadísticas que muestran un porcentaje significativo del PP en el total de residuos plásticos recuperables a nivel mundial [87], se considera la participación del PP en la mezcla óptima y se define finalmente por 6.6% para el PP, 73.40% para el HDPE y 20% para el LDPE. Según los polinomios estimados, los valores predichos de resistencia y módulo elástico para esta combinación de factores son respectivamente 2.5% y 5.6% menores que los valores de los óptimos predichos, pero son incluso mayores que aquellos valores predichos para las mezclas M3 y M4.

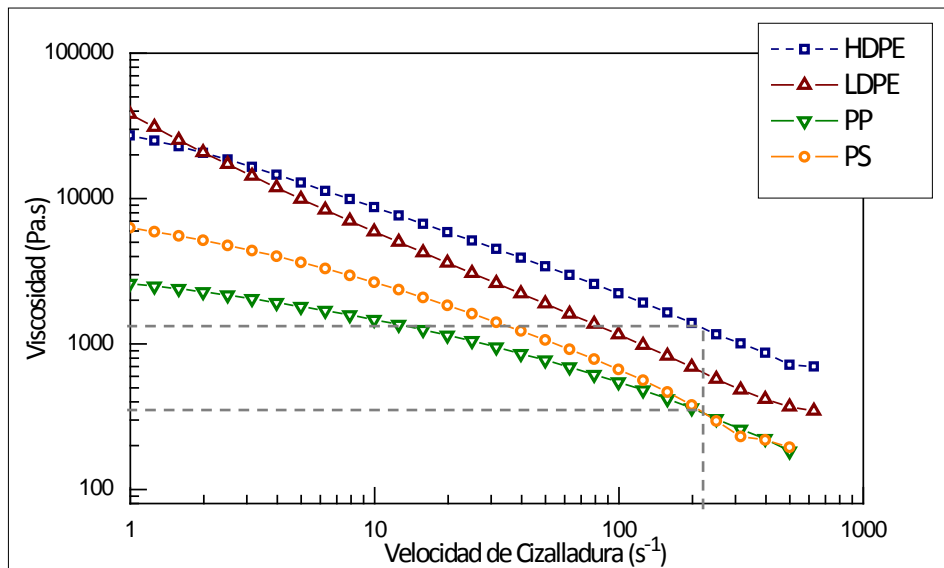
A pesar de que la combinación óptima de los componentes puede ser diferente en caso de ser determinada por la extrusora doble husillo (debido a las diferencias entre las condiciones de procesamiento y los tipos de flujo); esta misma combinación es utilizada la hora de preparar las mezclas cuaternarias junto con la adición de PS.

## 5.3 Mezclas Cuaternarias de Poliolefinas/PS

### 5.3.1 Mezclas Cuaternarias Vírgenes

#### 5.3.1.1. Análisis morfológico para las mezclas producidas con la secuencia de mezclado SM1 y su relación con el comportamiento reológico de los componentes.

Consecuente con las consideraciones teóricas expuestas en este trabajo, es necesario analizar en conjunto el comportamiento reológico de los componentes y la morfología resultante a fin de determinar si existe una relación entre ambos para este tipo de mezclas multicomponentes. Las medidas de viscosidad en función de la velocidad de cizalladura para los componentes puros son mostradas en la figura 5.10. Las viscosidades del HDPE y LDPE son mayores que las viscosidades del PP y PS en todo el intervalo de velocidades de cizalladura medido, incluyendo el rango típico del proceso de extrusión ( $100 - 1000 \text{ s}^{-1}$ ); siendo la viscosidad del HDPE mucho mayor que las viscosidades de los demás polímeros.



**Figura 5.10.** Viscosidades de los materiales puros como una función de la velocidad de cizalladura, medidas a  $200^\circ\text{C}$ .

Según fue señalado en el marco conceptual, las diferencias entre las viscosidades hacen del mezclado de polímeros una tarea más difícil por el efecto lubricante de los componentes de baja viscosidad (PP y PS) que disminuyen la disipación viscosa y por ende la contribución total de energía. Sin embargo, la teoría de Taylor indica que son estas mismas diferencias las que hacen posible obtener morfologías particulares en mezclas inmiscibles.

De acuerdo con el principio de disipación de mínima energía, el componente de mayor viscosidad formará la fase dispersa y el menos viscoso la fase continua, lo que sugiere que el PP y PS conformen la matriz de la mezcla [85]. No obstante, se ha demostrado que el estado de dispersión de las mezclas no es determinado por la relación de viscosidad de los constituyentes cuando se trata de mezclas asimétricas en cuanto a composición [70]. En el caso particular de las mezclas cuaternarias estudiadas, la composición tiene una fuerte influencia en el estado de dispersión, lo que indica que el PP y el PS formarán las fases dispersas dentro de una fase continua de PEs.

La disolución del PP como fase dispersa no fue posible ya que no se encontró un solvente selectivo, debido a su similitud química con la matriz de polietilenos. El caso contrario se presentó para el PS, cuya extracción selectiva permitió crear una superficie de contraste, necesaria para la identificación de esta fase. Por lo tanto, en las micrografías de la figura 5.11 se puede observar claramente cómo la fase de PS se encuentra dispersa en forma de estructuras alargadas en la dirección longitudinal del proceso de extrusión; además, en forma de gotas probablemente originadas del proceso de ruptura de algunas fibras finas. Igualmente, las imágenes SEM de la figura 5.11 muestran que la mezcla cuaternaria con 10% en peso de PS presenta mayor cantidad de fibras y con longitudes mayores que aquellas encontradas con solo 5% en peso de PS.

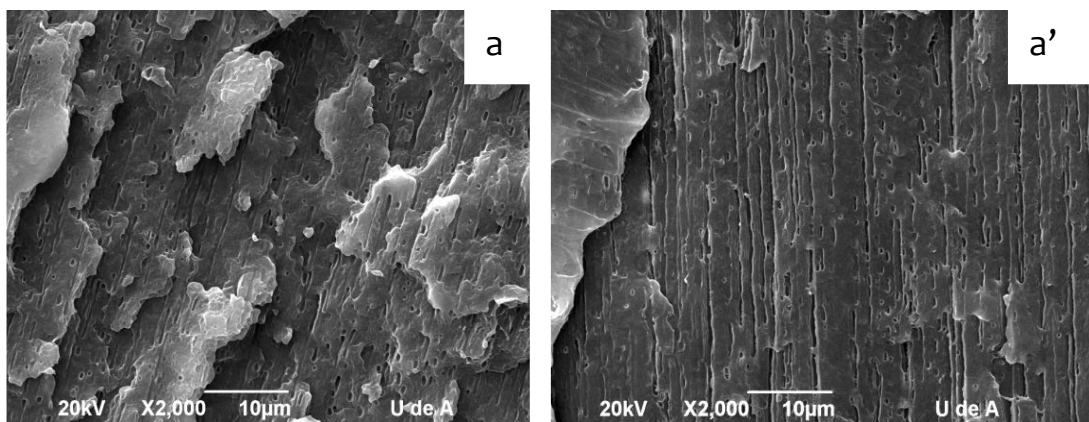
Como se ha mencionado anteriormente, el comportamiento reológico de los componentes puede explicar la morfología fibrilar obtenida. De acuerdo con la microreología de mezclas, si una gota de baja viscosidad es puesta en una matriz con alta viscosidad, esta se extenderá fácilmente en un filamento largo que eventualmente sufrirá un proceso de ruptura [56]. Así, cuando la matriz forma la fase más viscosa, se da lugar a una transferencia mayor del esfuerzo de cizalladura aplicado a la fase dispersa menos viscosa, lo que promueve los procesos de deformación de las gotas [65].

Para permitir una mejor interpretación de la morfología resultante es importante estimar la relación de viscosidad  $\eta$  entre la gota y la matriz, ya que este número

adimensional determina la facilidad con que la fase dispersa puede ser deformada [42]. Sin embargo, determinar las relaciones de viscosidad para las mezclas cuaternarias es difícil por dos razones principales: primero, la relación de viscosidad solo es definida para sistemas de mezclas binarias; y segundo, la estimación exacta de la velocidad de cizalladura en una extrusora doble husillo modular es bastante complicada. De este modo, las relaciones de viscosidad reportadas en este trabajo fueron obtenidas a partir del valor de velocidad de cizalladura determinado en el dado de extrusión, el que es aproximadamente de  $204.27 \text{ s}^{-1}$

Aunque la aproximación realizada puede parecer muy simple, las investigaciones realizadas por Favis y otros autores [63, 69, 72], muestran que la morfología final puede ser rápidamente modificada cuando las fases se encuentran en estado fundido, y esto hace que el dado de extrusión sea esencial y significativo en la morfología desarrollada. Además, la teoría de microreología se basa en la suposición de que el flujo de cizalladura predomina sobre los otros tipos de flujo, como los elongacionales, los de arrastre y de presión [67].

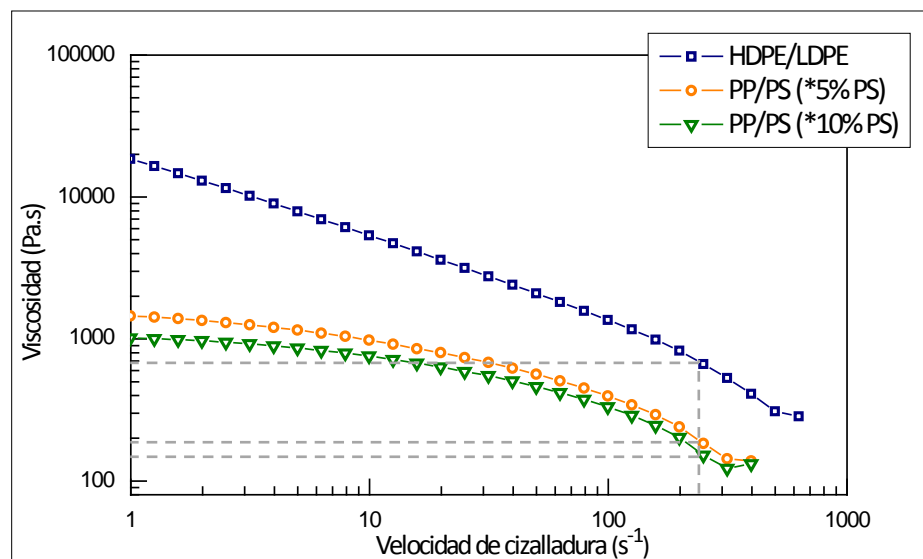
Se decidió entonces determinar la relación de viscosidad entre el PS como fase dispersa y el HDPE como componente de mayor proporción, como fue realizado en los estudios de Ha et al [33], y se obtuvo un valor de  $p = \eta_{PS}/\eta_{HDPE} = 0.27$ . Este resultado ( $p < 1$ ) permite concluir que al ser la matriz más viscosa promueve los procesos de deformación [42].



**Figura 5.11.** Morfologías obtenidas para las mezclas cuaternarias preparadas a través del mezclado simultáneo de los cuatro componentes: (a) SM1 5 % PS y (a') SM1 10% PS.

5.3.1.2. Análisis morfológico para las mezclas producidas con la secuencia de mezclado SM2 y su relación con el comportamiento reológico de los componentes.

Las viscosidades de las mezclas binarias utilizadas para preparar las mezclas cuaternarias con 5 y 10 % de PS son presentadas en la figura 5.12. La viscosidad de la mezcla HDPE/LDPE es mayor que la viscosidad de la mezcla PP/PS en todo el intervalo de velocidades de cizalladura medido; además, la viscosidad de la mezcla binaria PP/PS cuya cantidad de PS proporciona 10% en peso de esta fase a la mezcla final cuaternaria, es ligeramente menor que la mezcla que proporciona 5% de PS.

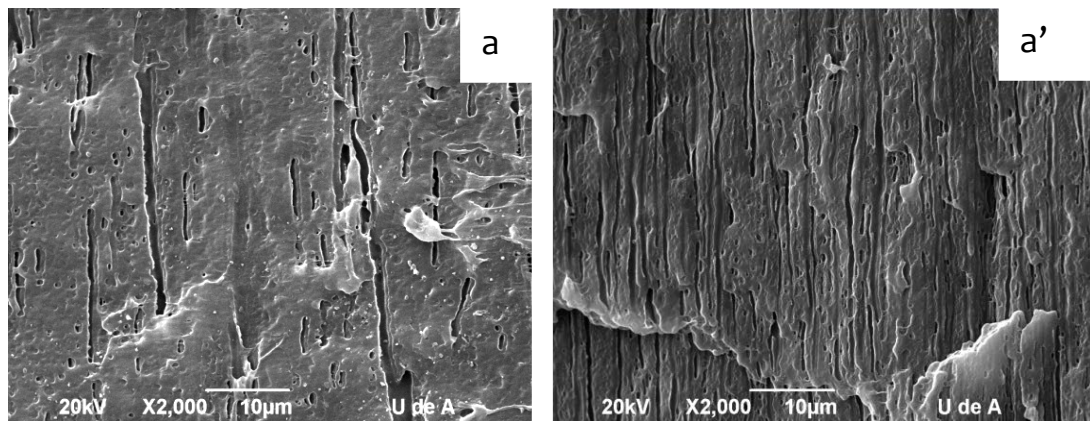


**Figura 5.12.** Viscosidades de las mezclas binarias HDPE/LDPE y PP/PS como una función de la velocidad de cizalladura, medidas a 200°C. (\*5% PS y \*10% PS se refieren a las mezclas binarias de PP/PS que proveen 5 y 10 % de PS a las mezclas cuaternarias finales)

Aunque la microreología explica la relación existente entre el comportamiento reológico y la morfología desarrollada para sistemas con dos componentes, las relaciones de viscosidad encontradas aquí son estimadas a partir de la viscosidad de la mezcla HDPE/LDPE con las viscosidades de las mezclas binarias de PP/PS que proveen 5 y 10% en peso de PS a las mezclas cuaternarias. Es importante tener en cuenta que aunque se está tomando un valor único de viscosidad para las mezclas binarias (a la velocidad de deformación reportada previamente), esto no es más que una aproximación realizada y hace parte de las limitaciones de la teoría microreológica de Taylor. Se tiene entonces, que la viscosidad de una mezcla binaria no puede ser tomada como la viscosidad de un material puro, ya que los polímeros

constituyentes pueden separarse entre sí en estado fundido, y con mayor facilidad cuando la mezcla no ha sido compatibilizada como es el caso. Sin embargo, el efecto lubricante conjunto del PP y del PS puede ser mayor para esta secuencia de mezclado (SM2), y probablemente esto puede cambiar el ambiente de flujo, en términos de contribución total de energía de mezclado.

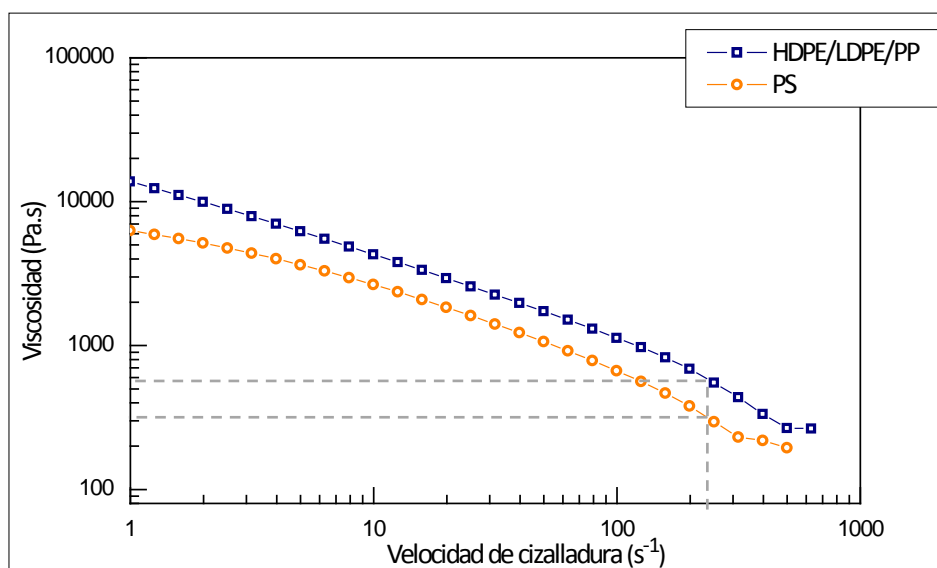
Con base en la información teórica y experimental [16, 42], las relaciones de viscosidad estimadas ( $p = 0.29$  y  $p = 0.24$ ) están dentro del rango de condiciones favorables para los procesos de deformación de gotas en fibras ( $0.1 < p < 1$ ). Y consistente con esto, se espera que la morfología desarrollada sea la misma morfología que la obtenida para la secuencia de mezclado SM1, ya que las relaciones de viscosidad se encuentran en el mismo rango de valores. No obstante, las micrografías examinadas tienen mayor cantidad de estructuras fibrilares y son incluso más gruesas y largas que las anteriores (ver figura 5.13). Además, se observa nuevamente que la micrografía con 10% en peso de PS presenta un aumento en el número de fibras, lo que forma un mejor empaquetamiento entre ellas. De acuerdo con los planteamientos de Filipe y otros autores [41, 69, 90], la orientación de gotas de baja viscosidad en forma de fibras, no solo mejora el desempeño mecánico al actuar como materiales compuestos reforzados in situ, sino que el aspecto de las fibras mencionado anteriormente concede un mejoramiento adicional. Estas diferencias morfológicas encontradas para las dos secuencias de mezclado SM1 y SM2, pueden ser explicadas por las condiciones de procesamiento distintas que pueden cambiar el ambiente de flujo, como se indicó previamente.



**Figura 5.13.** Morfologías obtenidas para las mezclas cuaternarias preparadas a través del mezclado de las mezclas binarias HDPE/LDPE y PP/PS: (a) SM2 5% PS y (a') SM2 10% PS

### 5.3.1.3. Análisis morfológico para las mezclas producidas con la secuencia de mezclado SM3 y su relación con el comportamiento reológico de los componentes.

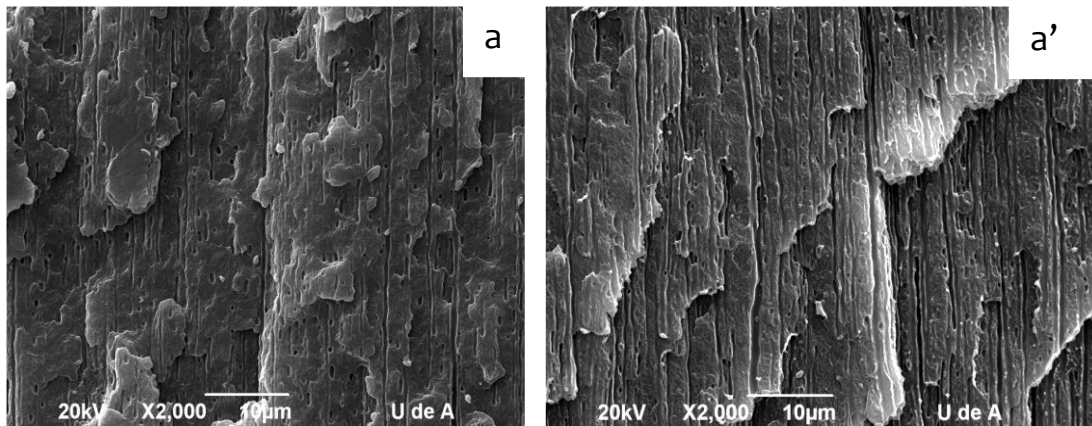
Los resultados morfológicos vistos hasta el momento comprueban la posibilidad de aplicar las teorías microreológicas de Taylor, en el control de la microestructura de fase cuando se trata de mezclas multicomponentes. En el caso particular de la secuencia de mezclado SM3, se puede observar (ver figura 5.14) que la diferencia entre las viscosidades de la mezcla ternaria y del PS (considerados a pesar de las limitaciones que se tienen, como la viscosidad de la matriz y la viscosidad de la fase dispersa) es menor en comparación con las diferencias encontradas entre los sistemas que han sido considerados matrices y fases dispersas en las otras secuencias de mezclado. Esto hace esperar una relación de viscosidad mayor y posiblemente algunos cambios morfológicos.



**Figura 5.14.** Viscosidades de la mezcla ternaria HDPE/LDPE/PP y del PS puro como una función de la velocidad de cizalladura, medidas a 200°C.

La relación de viscosidad  $p$  estimada para esta secuencia de mezclado fue igual a 0.55, aún dentro del rango favorable para los procesos de deformación de gotas en fibras. Sin embargo, este aumento del valor de  $p$  tiene incidencia en la morfología resultante. Según las investigaciones documentadas por Grace, cuando la relación de viscosidad es menor a 1, aproximadamente 0.7, las gotas serán deformadas fácilmente en fibras largas [42], lo que parece tener congruencia con las observaciones hechas a partir de las imágenes SEM mostradas en la figura 5.15,

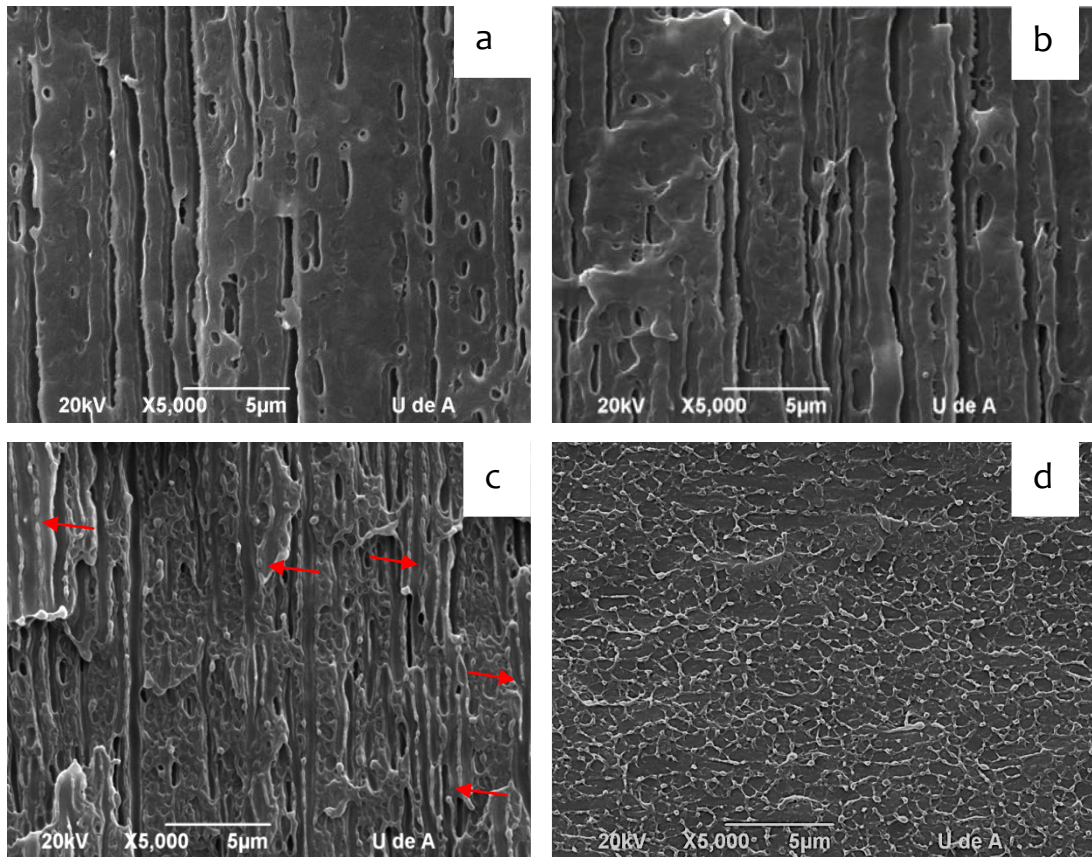
donde se aprecian morfologías fibrilares bien definidas para ambos casos (con 5 y 10% en peso de PS). El analizador de imagen (Image J) fue empleado en este caso para verificar la longitud y el número de fibras. Los resultados confirmaron que la cantidad de fibras obtenidas fue mayor (en promedio 160 fibras más) y también fueron más largas (una unidad de longitud en promedio para ambos contenidos de PS) que aquellas obtenidas en las secuencias de mezclado anteriores.



**Figura 5.15.** Morfologías obtenidas para las mezclas cuaternarias preparadas mediante el mezclado de la mezcla ternaria HDPE/LDPE/PP con el PS: (a) SM3 5 % PS y (a') SM3 10% PS.

Las morfologías presentadas en la figura 5.16 corresponden a la mezcla ternaria cuya composición fue utilizada para la preparación de las mezclas cuaternarias y a las mezclas vírgenes cuaternarias preparadas con 10% de PS a un aumento de 5000x. En estas micrografías se puede observar claramente fibras de PS dentro de una superficie lisa de poliolefinas para las secuencias de mezclado SM1 y SM2 (Fig. 5.16 a y b); pero en el caso de la mezcla preparada con la secuencia de mezclado SM3 (Fig. 5.16 c), las fibras de PS estas embebidas en una matriz que tiene la misma morfología presentada para la mezcla ternaria de poliolefinas (Fig.5.16 d). A pesar de la baja adhesión interfacial en mezclas de polímeros inmiscibles y su escasa difusión molecular, el efecto lubricante del PS (en la secuencia de mezclado SM3) no logró afectar la morfología de la mezcla ternaria, contrario a lo presentado en las secuencias SM1 y SM2 donde el efecto lubricante conjunto del PS y del PP condujo a cambios en la morfología desarrollada. Esto demuestra entonces que los parámetros de procesamiento (orden de mezclado) influyen en las condiciones de flujo y por lo tanto, en la morfología final.





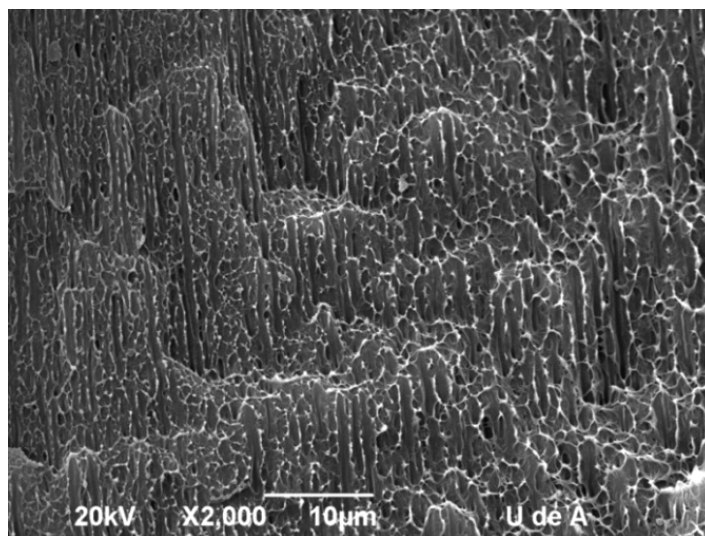
**Figura 5.16.** Morfologías de las mezclas cuaternarias con 10% de PS, preparadas con tres diferentes secuencias de mezclado (X5000): (a) SM1 10%; (b) SM2 10% y (c) SM3 10% y (c) mezcla ternaria cuya composición fue utilizada para preparar las mezclas cuaternarias.

La figura 5.16 (c) permite realizar otra observación destacable al mostrar algunas estructuras de PS interconectadas entre sí. Un efecto similar fue también observado por otros autores [38], quienes al encontrar interconexiones entre las fibras formadas de PS, cuantificaron un índice de continuidad de 66% para la fase de poliestireno. Este índice de continuidad constituye el umbral hacia una morfología co-continua y fue hallado para una mezcla binaria compuesta por 90% en peso de PP y 10% en peso de PS; la misma fracción en peso del sistema aquí estudiado.

La formación de una estructura co-continua a partir de una morfología fibrilar se presenta cuando las fibras gruesas (producto de un aumento en el contenido de la fase dispersa) se interconectan hasta el punto en que la distinción entre ellas y la matriz se hace realmente difícil. Esta especie de red de estructuras fibrilares

conectadas se evidencia en la figura 5.17, donde se puede observar la formación de una morfología co-continua.

Las diferentes morfologías de fase encontradas para la misma secuencia de procesamiento, pueden ser explicadas a partir del perfil de velocidad de cizalladura que se tiene en el capilar del dado de extrusión, donde la velocidad de cizalladura es máxima en el centro y gradualmente disminuye al acercarse a la pared del dado. Este fenómeno fue también reportado en otro trabajo de investigación [7].



**Figura 5.17.** Morfología de la mezcla cuaternaria SM3 10% PS, preparada mediante el mezclado de la mezcla ternaria HDPE/LDPE/PP con el PS.

#### 5.3.1.4. Análisis de imagen y medición de microestructura

La obtención de fibras in situ a partir de gotas es ciertamente determinada dentro de un rango de relaciones de viscosidad; sin embargo, también lo es dentro de un rango de velocidades de cizalladura. Es decir, cuando se excede un esfuerzo de cizalladura crítico ( $\tau_m = \eta_m \dot{\gamma}$ ), las fibras obtenidas se rompen en un gran número de gotas a causa de las inestabilidades de Rayleigh, lo cual se esquematiza en la curva de Grace presentada en la figura 3.10, cuando  $Ca \gg Ca_{crit}$ .

En este estudio las morfologías de las mezclas vírgenes cuaternarias resultan preferencialmente con formaciones de estructuras alargadas de PS lo que quiere decir que la velocidad de cizalladura empleada estuvo dentro del rango necesario para la deformación, pero no fue lo suficientemente alta para llegar hasta los procesos dispersivos totales  $Ca \gg Ca_{crit}$ . No obstante, el gran número de gotas de PS que coexisten con estructuras fibrilares en todas las morfologías obtenidas, da cuenta que sí ocurren procesos dispersivos aislados o de ruptura de algunas fibras delgadas, lo que indica que  $Ca > Ca_{crit}$  [64].

De acuerdo con lo anterior, resulta importante examinar la escala de tamaño de las gotas obtenidas, puesto que las gotas de menor tamaño son menos eficientes en la propagación de grietas, además de que favorecen los fenómenos de fluencia. Por consiguiente, materiales poliméricos con dispersiones finas son más tenaces e incluso más dúctiles que aquellos que tienen dispersiones gruesas [91].

Aunque la utilización de compatibilizantes promueve el refinamiento morfológico [55, 64], en este estudio se tuvieron en cuenta las propiedades de los polímeros componentes y las condiciones de procesamiento. Por ejemplo, los procesos de deformación y rompimiento de la fase dispersa son favorecidos mediante el uso de bloques de elementos de mezclado dentro de la configuración del husillo. Además, cuando la matriz tiene alta viscosidad, la película matricial entre las gotas de la fase dispersa no puede fluir con facilidad, lo que disminuye el fenómeno de coalescencia [63, 65, 69] y por ende el engrosamiento de las gotas.

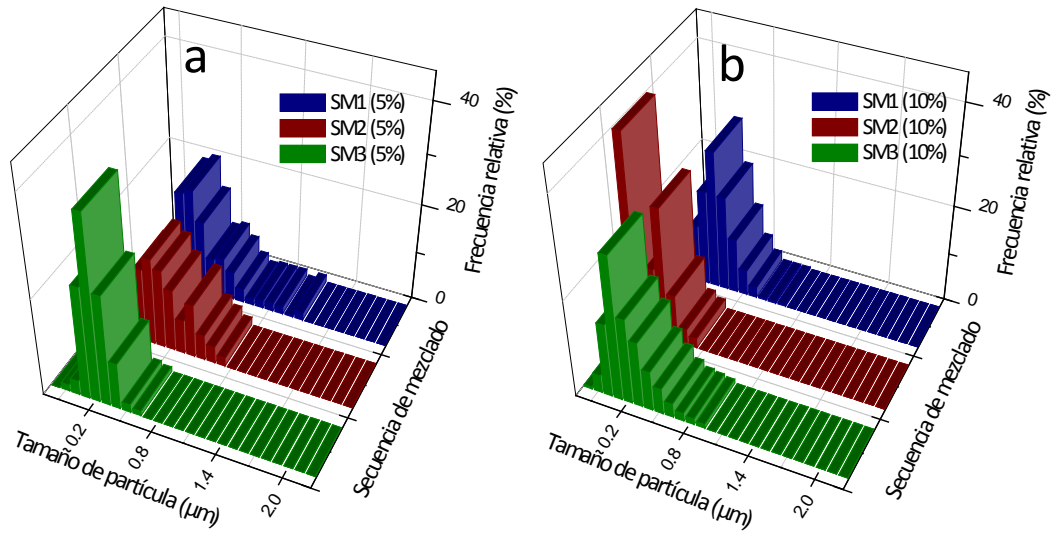
De esta forma, mientras que las mezclas de polímeros inmiscibles sin compatibilizar muestran grandes dominios discretos [59], tales características hicieron posible obtener partículas finas de PS. Los tamaños de las gotas de PS en términos de  $d_n$  y  $d_v$ , como función de las secuencias de mezclado y del contenido de PS son mostrados en la tabla 5.10.

**Tabla 5.10.** Escala de tamaño de la fase dispersa en términos de  $d_n$  y  $d_v$  como función de las secuencias de mezclado y del contenido de PS.

Secuencia de mezclado	$d_n$ ( $\mu m$ )	$d_v$ ( $\mu m$ )	Tamaño de la distribución
<i>Mezclas Cuaternarias con 5 % de PS</i>			
SM1 (5%)	0.63	0.68	1.08
SM2 (5%)	0.57	0.64	1.12
SM3 (5%)	0.47	0.49	1.04
<i>Mezclas Cuaternarias con 10 % de PS</i>			
SM1 (10%)	0.42	0.47	1.12
SM2 (10%)	0.24	0.26	1.08
SM3 (10%)	0.45	0.49	1.08

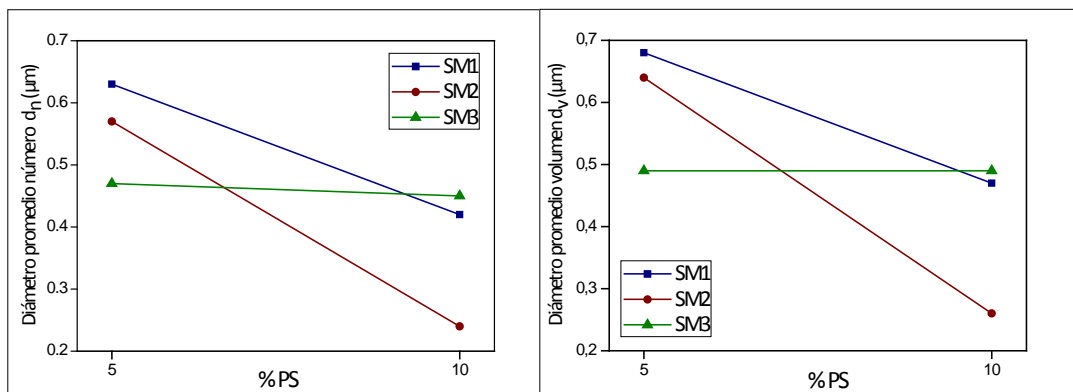
Los histogramas presentados en la figura 5.18 muestran conjuntos de gotas agrupadas por rangos de tamaño en función de las diferentes secuencias de mezclado y de la composición de PS presente en la mezcla cuaternaria. Particularmente, se observa mayor cantidad de gotas en rangos de tamaño bajos para las mezclas SM3(5%) y SM2(10%) en la figura 5.18 a y b, respectivamente; lo que permite comprobar que el orden de mezclado afecta el tamaño de la fase dispersa de PS y de forma significativa para la mezcla SM2(10%), donde la distribución de tamaño de partícula se desplaza hacia diámetros menores y adicionalmente se observa una distribución bimodal. Según algunos autores [92, 93], las distribuciones bimodales pueden conducir a otro tipo de propiedad mecánica del material.

Asimismo, se observa que las distribuciones de tamaño de partícula son estrechas para todos los casos, lo cual se corrobora con los valores de tamaño de distribución cercanos a 1 mostrados en la tabla 5.10. Las distribuciones estrechas mejoran la resistencia al impacto en comparación con las mezclas que presentan distribuciones amplias [4, 5]



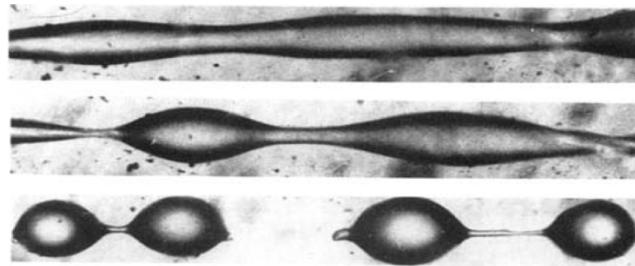
**Figura 5.18.** Distribuciones de tamaño de partícula de la fase dispersa de PS en función de las secuencias de mezclado utilizadas: (a) mezclas cuaternarias con 5% de PS y (b) mezclas cuaternarias con 10% de PS.

Otra observación importante es realizada a partir de la figura 5.19, donde se presenta una disminución en los diámetros de las gotas de PS con el aumento del contenido de la fase dispersa (de 5% a 10% de PS) en todas las secuencias de mezclado. El mismo fenómeno no fue encontrado en la literatura científica, donde lo opuesto es la regla general, ya que esta tendencia no sigue ninguna teoría de coalescencia, donde la probabilidad de colisión entre dos partículas es favorecida por el incremento de la concentración de la fase dispersa o discreta [63, 94]. Sin embargo, es importante destacar que dos puntos no son realmente concluyentes, ya que puede presentarse el fenómeno esperado a porcentajes mayores del 10% en peso de PS.



**Figura 5.19.** Promedios de diámetros de gotas  $d_n$  y  $d_v$  como función de la secuencia de mezclado y el contenido de PS.

Una explicación puede ser encontrada en el número capilar  $Ca$ . De acuerdo con la teoría planteada en el marco conceptual, entre las condiciones que favorecen la deformación de la fase dispersa es tener como partida un tamaño grande de gota, ya que es más fácil deformar gotas grandes en lugar de pequeñas [73]. Además, esto se encuentra sustentado por la relación de número capilar (ver ecuación 6), donde un tamaño grande de gota, disminuye las fuerzas interfaciales de restauración ( $\Gamma/R$ ), haciendo posible que las fuerzas hidrodinámicas sean mayores. De esta forma, el aumento de un 5% más de PS incrementa el tamaño de partida de las gotas dispersas, haciendo que sea más fácil deformarlas en fibras largas y delgadas. Así, cuando las fibras son estiradas cada vez más mediante la acción de las fuerzas hidrodinámicas ( $\eta_m \dot{\gamma}$ ), su esbeltez se ve afectada ya que el radio local de la fibra disminuye y la tensión interfacial se convierte entonces en un factor determinante que provoca finalmente la ruptura de algunas fibras delgadas en un gran número de gotas finas de PS. El esquema de esta situación se observa en la figura 5.20.



**Figura 5.20.** Esquema de ruptura de una fibra larga en gran número de gotas pequeñas [42]

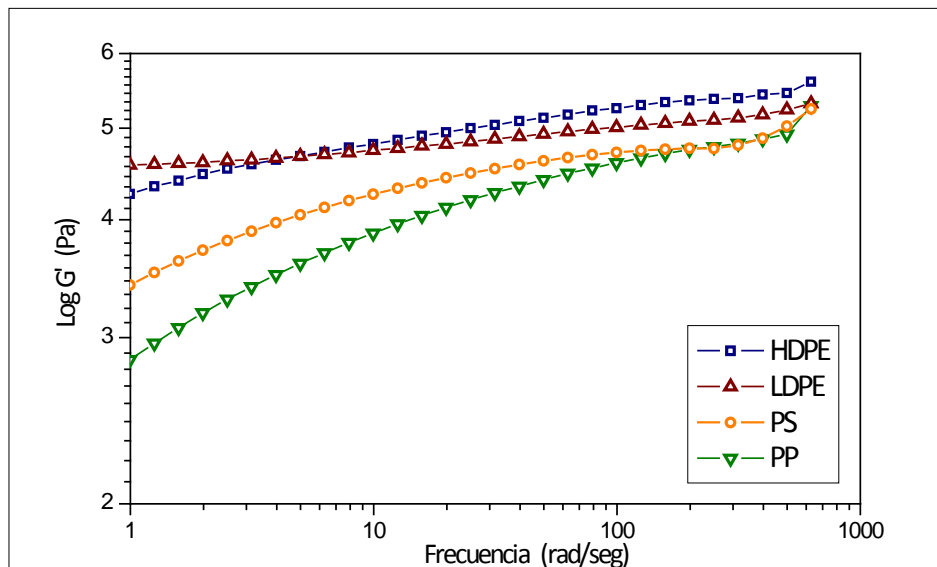
#### 5.3.1.5. Efecto de la elasticidad de los componentes

Generalmente, la morfología matriz - gota es esperada a la salida del dado de extrusión debido a los procesos de ruptura de las gotas deformadas cuando el flujo es detenido y a los procesos de retracción de las fibras cuando el tiempo de proceso de deformación es mayor que el tiempo de relajación del material, es decir, en caso de tiempos de residencia altos en el capilar del dado [78, 95]. Aunque la tensión interfacial es quien controla principalmente ambos mecanismos, la elasticidad del medio también tiene una gran influencia. De esta forma, cuando la gota deformada tiene gran elasticidad tiende a recuperar su forma esférica a través de un efecto estabilizador propio de la elasticidad. Por su parte, la elasticidad de la matriz tiende

a estirar la gota por la distribución de presión que genera a lo largo de ella [7, 75, 77].

En definitiva, cuando se habla de materiales viscoelásticos como es el caso de los polímeros, es importante evaluar las propiedades elásticas de los componentes de la mezcla puesto que la forma de la fase dispersa depende del balance entre las fuerzas deformantes (fuerzas hidrodinámicas y elasticidad de la matriz) y las fuerzas de restauración (fuerzas interfaciales y elasticidad de la gota).

Por tal razón, la figura 5.21 muestra los módulos de almacenamiento de los componentes puros como una función de la frecuencia, ya que ha sido demostrado que la medida del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) durante el flujo de cizalladura oscilatorio es una aproximación de la elasticidad [76, 96]. Se observa, que en todo el intervalo de frecuencia medido, los módulos elásticos  $G'$  del HDPE y LDPE son mayores que los módulos del PP y PS. Los resultados sugieren que la elasticidad del medio favorece la forma elongada de la fase dispersa, puesto que la componente elástica del HDPE es mayor (como componente de mayor proporción en la mezcla), y esto produce un esfuerzo extensional en uno de los extremos de las gotas de PS que conduce al estiramiento de la misma. Además la componente elástica del PS es baja y por lo tanto, no permite la fácil recuperación a la forma esférica.

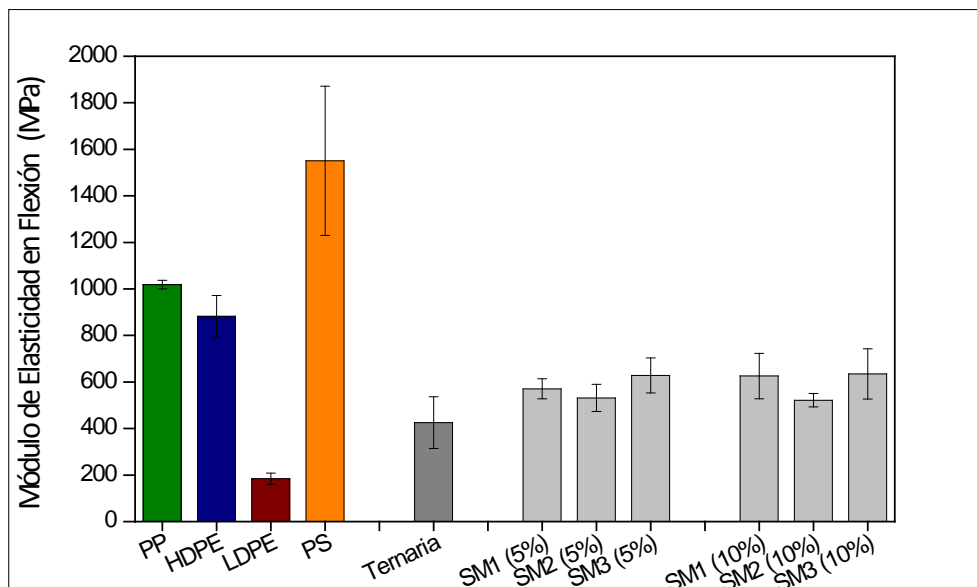


**Figura 5.21.** Módulos de almacenamiento o elasticidad ( $G'$ ) como función de la frecuencia para los materiales puros, medidos a 200°C

### 5.3.1.6. Análisis Mecánico

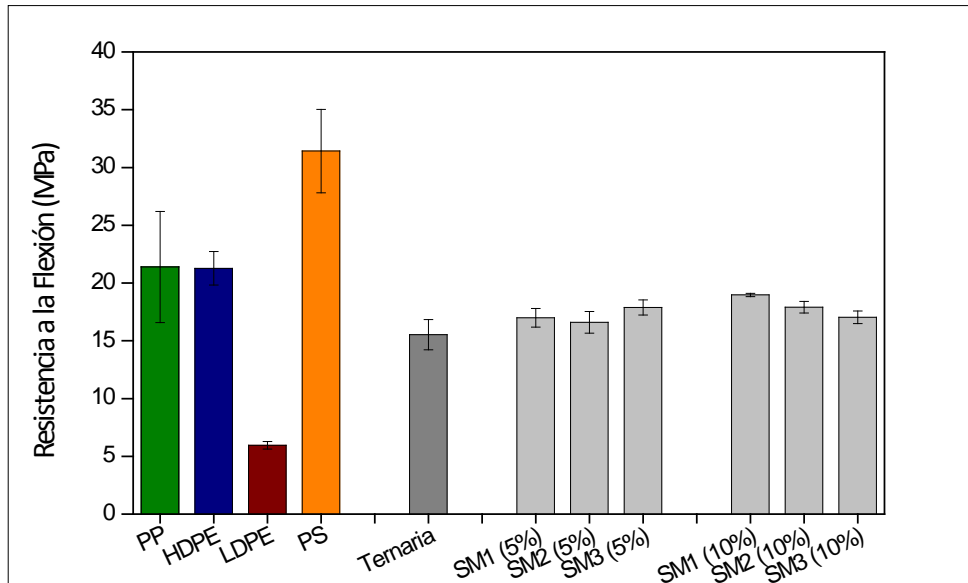
El objetivo de desarrollar fibras in situ en mezclas de polímeros inmiscibles es mejorar el desempeño mecánico acercándose de cierta manera al comportamiento de los materiales compuestos reforzados [69, 90]. Por lo tanto, la orientación de la fase dispersa en una matriz continua es una forma de compatibilización a través del cambio morfológico.

Las figuras 5.22 y 5.23 muestran las propiedades de flexión para los polímeros puros con dos ciclos térmicos (ya que para las secuencias de mezclado SM2 y SM3, los polímeros presentan dos ciclos térmicos conforme a su preparación); para la mezcla ternaria de poliolefinas cuya composición fue utilizada para preparar las mezclas cuaternarias; y para todas las mezclas cuaternarias preparadas con 5 y 10% en peso de PS. El rendimiento mecánico de la mezcla ternaria de poliolefinas es mostrado con el fin examinar la influencia de las fibras de PS en el mejoramiento de la resistencia a la flexión y el módulo elástico en flexión.



**Figura 5.22.** Módulo de elasticidad en flexión para los componentes puros, la mezcla ternaria de poliolefinas denotada como óptimo y todas las mezclas cuaternarias preparadas mediante las diferentes secuencias de mezclado con 5 y 10% en peso de PS.





**Figura 5.23.** Resistencia a la flexión para los componentes puros, la mezcla ternaria de poliolefinas denotada como óptimo y todas las mezclas cuaternarias preparadas mediante las diferentes secuencias de mezclado con 5 y 10% en peso de PS.

Los resultados obtenidos para la mezcla ternaria son mucho menores que los predichos por los polinomios de regresión estimados en las ecuaciones 15 y 16. Sin embargo, esto era de esperarse debido a las diferentes condiciones de procesamiento con la que se preparó la composición de la mezcla ternaria que fue definida como óptima en el diseño de mezclas ternarias realizado. La resistencia a la flexión presenta un incremento promedio del 35.6% y 39.6% con respecto a la adición de un 5 y 10% en peso de PS a la mezcla ternaria; por su parte, el incremento del módulo elástico en flexión fue solo de 11.36% y 15.78% para los respectivos contenidos de PS, si se compara con el módulo obtenido para la mezcla ternaria de poliolefinas.

Tanto el módulo elástico como la resistencia a la flexión de las mezclas cuaternarias presentan una desviación negativa en comparación con los valores máximos predichos por la regla de aditividad. No obstante, esta desviación es mayor para el caso del módulo elástico donde en promedio la respuesta real fue 37.37% y 40.13% menor que la respuesta predicha por la regla de aditividad, para el caso de las mezclas con 5 y 10% en peso de PS respectivamente. Para la resistencia a la flexión, el promedio de la resistencia obtenida para las mezclas cuaternarias con 5% de PS

fue 9.2% menor que el valor predicho y un 8.62% menor con respecto al valor predicho para las mezclas con 10% en peso de PS. Por lo cual puede decirse que en el caso de la resistencia a la flexión de las mezclas cuaternarias, la regla de aditividad si se cumple.

Las propiedades de flexión obtenidas para las mezclas cuaternarias presentan propiedades intermedias a las de los polímeros puros, es decir, ninguna propiedad medida estuvo por debajo de las propiedades que presentan los materiales componentes. A pesar de esto, el mejoramiento obtenido por parte de las mezclas cuaternarias con respecto a la mezcla ternaria se debe únicamente a la adición de 5 y 10% de PS (conforme al análisis presentado anteriormente sobre las respuestas predichas por la regla de aditividad); lo que permite inferir que las fibras de PS no son suficientemente eficaces en obtener una mejoría adicional a la predicha por la regla de adición, o posiblemente que la morfología que fue analizada en el ensayo de flexión difiere de la morfología que resulta del proceso de mezclado.

Además de lo anterior, se observa que las secuencias de mezclado no muestran diferencias significativas en ninguna propiedad medida. Las propiedades mecánicas para las mezclas cuaternarias bajo la misma composición presentan valores similares dentro del rango del error experimental, aún teniendo en cuenta que las secuencias SM2 y SM3 tienen un ciclo térmico adicional debido al orden de preparación.

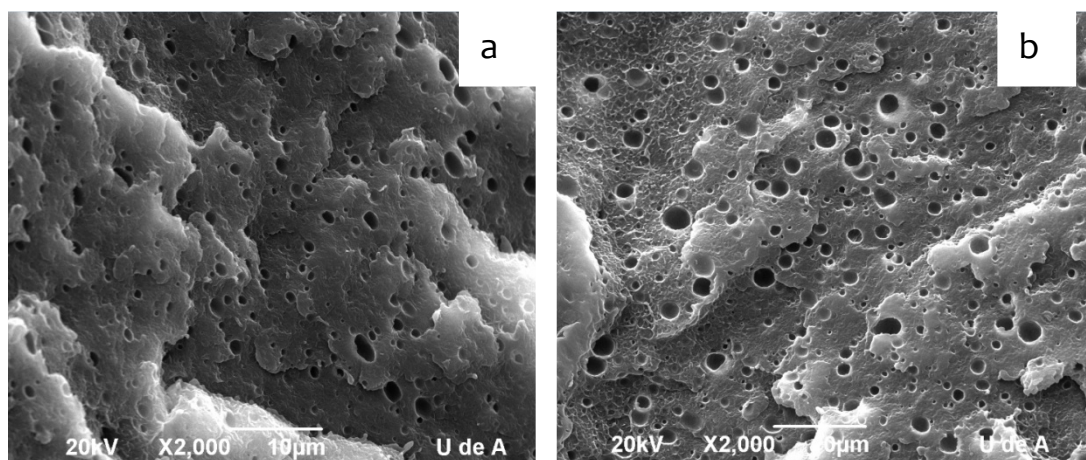
Con el fin de verificar el tipo de morfología que fue analizado en el ensayo mecánico, se seleccionaron dos probetas estándares de flexión (obtenidas mediante moldeo por compresión) cuyas mezclas presentaron las dispersiones más finas (SM3(5%) y SM2(10%)). La figura 5.24 muestra que ninguna fibra permaneció y en cambio se tiene una morfología matriz-gotas bajo la influencia de la tensión interfacial en el flujo estático. Además, se observa un engrosamiento considerable de la fase dispersa que puede ser mejor apreciado en la tabla 5.11, donde se muestra un aumento entre 2 a 5 veces del tamaño de las gotas después efectuarse el moldeo por compresión. La literatura explica que en estado de reposo se pueden presentar fenómenos de coalescencia en los cuales se presenta un aumento en el volumen de las gotas con el tiempo, por medio de la difusión de las gotas más pequeñas hacia las

más grandes y por las atracciones de Van de Waals [4]. Esta teoría es respaldada por otras investigaciones donde se observó que en condiciones de reposo el tamaño de la fase dispersa aumentó casi 5 veces para el caso de las mezclas sin compatibilizar [5, 55, 65].

En definitiva, es posible concluir que las morfologías fibrilares de las mezclas cuaternarias no son estables a los procesamientos térmicos subsecuentes, la mayoría de veces necesarios para obtener el producto final; incluso cuando el proceso de transformación siguiente al mezclado no involucra la aplicación de fuerzas externas, es decir en estado de reposo.

**Tabla 5.11.** Escala de tamaño de la fase dispersa en términos de  $d_n$  y  $d_v$  para SM3(5%) y SM2(10%) antes y después del moldeo por compresión.

Secuencia de mezclado	$d_n$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_v$ ( $\mu\text{m}$ )
<i>Antes del moldeo por compresión</i>		
SM3 (5%)	0.47	0.49
SM2 (10%)	0.24	0.26
<i>Después del moldeo por compresión</i>		
SM3 (5%)	0.91	1.14
SM2 (10%)	1.09	1.48



**Figura 5.24.** Morfologías de las mezclas cuaternarias después del moldeo por compresión: (a) SM3 5% PS y (b) SM2 10% PS

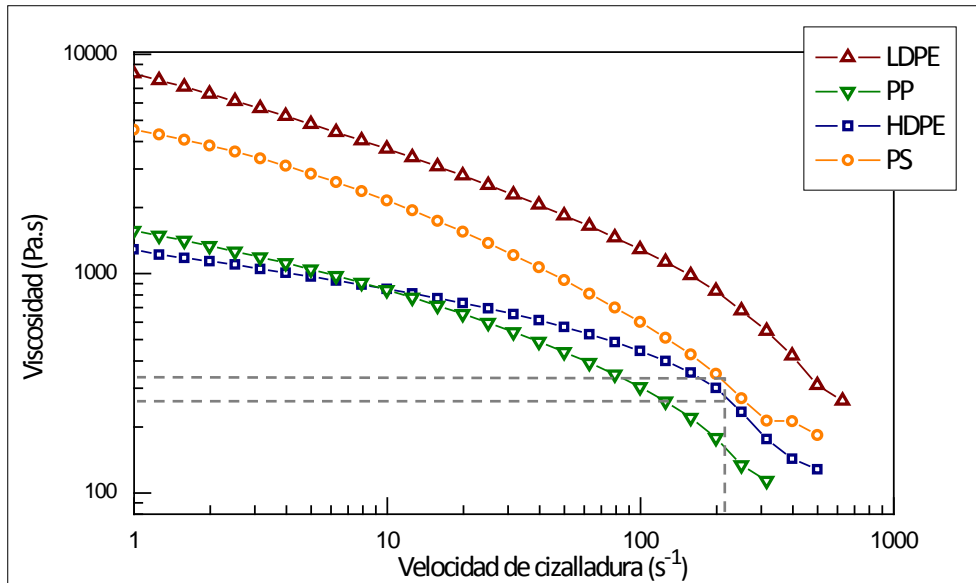
### **5.3.2 Mezclas Cuaternarias Recicladas**

Las mezclas cuaternarias recicladas fueron preparadas con un 10% en peso de PS, bajo las mismas condiciones de procesamiento y siguiendo los mismos parámetros de mezclado.

#### *5.3.2.1. Análisis morfológico para las mezclas producidas con la secuencia de mezclado SM1 y su relación con el comportamiento reológico de los componentes.*

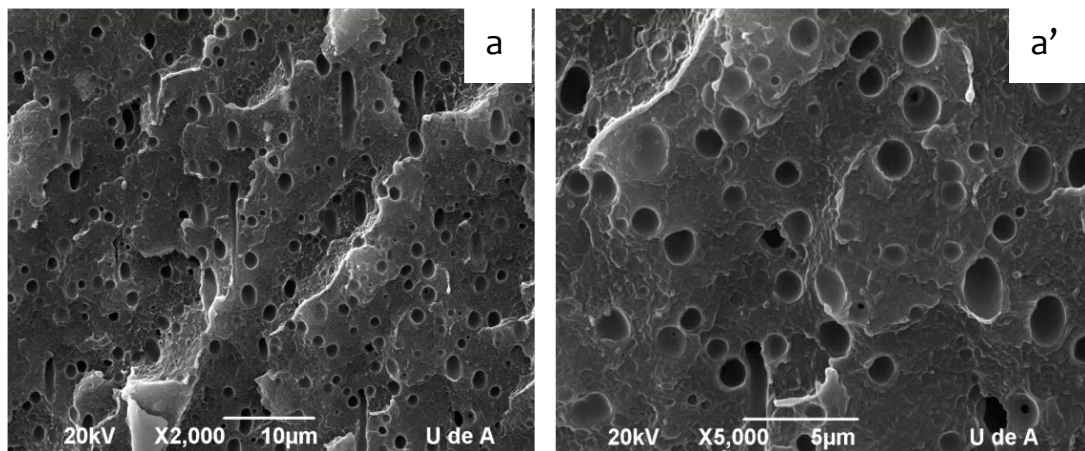
Las medidas de viscosidad en función de la velocidad de cizalladura para los polímeros reciclados individuales son mostradas en la figura 5.25. La viscosidad del HDPE (considerado a pesar de las limitaciones teóricas como la matriz al ser el componente de mayor proporción en la mezcla) es menor que la viscosidad de la fase dispersa de PS que está siendo analizada. Sin embargo, esta diferencia es menor en el rango típico de extrusión, lo que hace esperar que la relación de viscosidad  $p$  a la velocidad de cizalladura promedio determinada ( $204.27 \text{ s}^{-1}$ ) no esté muy por encima de 1 ( $p \gg 1$ ), donde los procesos dispersivos son realmente difíciles, incluso para los flujos elongacionales debido a la alta viscosidad de la fase dispersa.

Contrario a lo obtenido para las mezclas cuaternarias vírgenes cuyas relaciones de viscosidad estuvieron dentro del rango propicio para la formación de fibras; la relación de viscosidad determinada para esta mezcla cuaternaria reciclada ( $p = 1.15$ ) no favorece la deformación de gotas en fibras. Según la teoría de microreología y la curva máster de Grace reportadas en el marco conceptual, cuando  $p > 1$  los procesos de deformación y rompimiento de la fase dispersa se dificultan para los flujos de cizalladura puros, lo que indica que es difícil esperar morfologías fibrilares o dispersiones finas.



**Figura 5.25.** Viscosidades de los materiales reciclados como una función de la velocidad de cizalladura, medidas a 200°C.

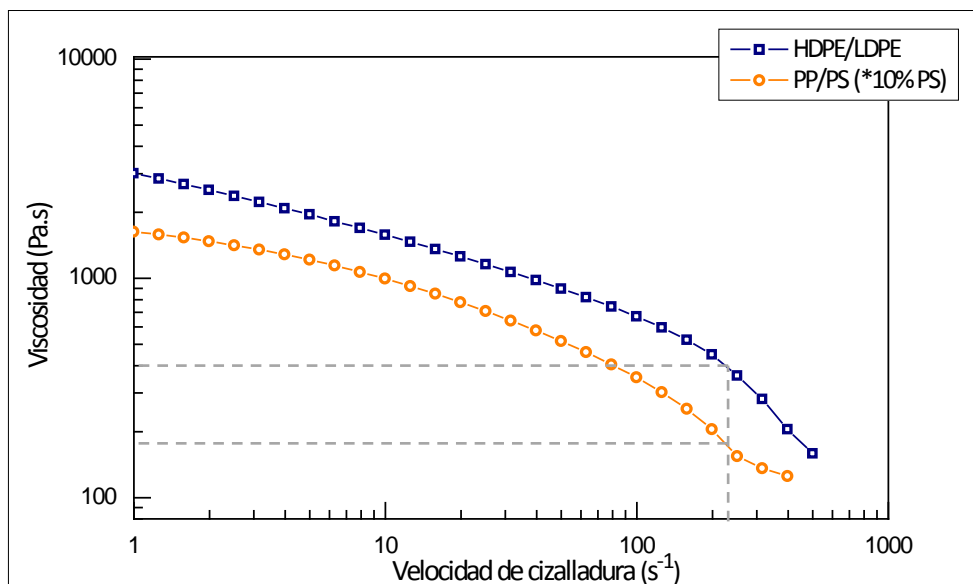
La morfología obtenida para esta secuencia de mezclado (Fig. 5.26) corrobora lo establecido en la literatura al presentar una morfología tipo matriz-gotas con algunas formaciones de elipses en la dirección del flujo, las cuales son consideradas como la primera etapa de deformación de las gotas. Al ser la matriz menos viscosa no se facilitan los procesos de transferencia del esfuerzo de cizalladura aplicado a la fase dispersa más viscosa, inhibiendo los procesos que hacen posible la obtención de fibras y dispersiones finas. Esto último será examinado mediante el análisis de imagen y medición de microestructura.



**Figura 5.26.** Morfología de la mezcla cuaternaria reciclada con 10 % de PS preparada a través del mezclado simultáneo de los cuatro componentes: (a) 2000x y (a') 5000x.

### 5.3.2.2. Análisis morfológico para las mezclas producidas con la secuencia de mezclado SM2 y su relación con el comportamiento reológico de los componentes.

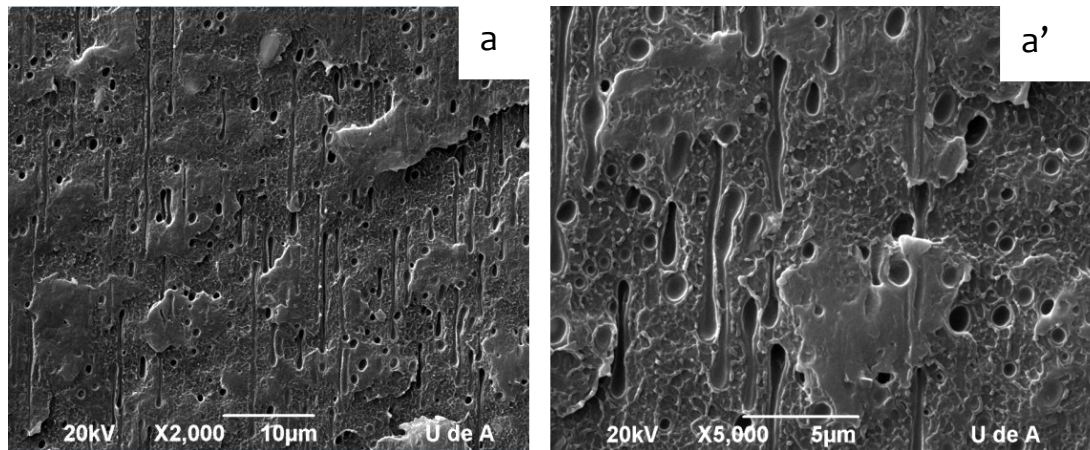
Las viscosidades de las mezclas binarias recicladas utilizadas para preparar la mezcla cuaternaria reciclada con 10% en peso de PS son presentadas en la figura 5.27. La viscosidad de la mezcla HDPE/LDPE es mayor que la viscosidad de la mezcla PP/PS en todo el intervalo de velocidades de cizalladura medido, las cuales son consideradas como las viscosidades de la matriz y de la fase dispersa respectivamente. Este comportamiento reológico hace esperar una relación de viscosidad  $p$ , entre el intervalo de condiciones favorables para los procesos de deformación y ruptura de las gotas.



**Figura 5.27.** Viscosidades de las mezclas binarias recicladas HDPE/LDPE y PP/PS como una función de la velocidad de cizalladura, medidas a 200°C. (\*10% PS se refiere a la mezcla binaria de PP/PS que provee 10 % de PS a la mezcla cuaternaria final).

En efecto, la relación de viscosidad ( $p = 0.45$ ) estimada para esta secuencia de mezclado fue menor que 1. Esta condición promueve la transferencia del esfuerzo de cizalladura aplicado desde una matriz viscosa hacia una fase dispersa menos viscosa, y facilita la formación de estructuras alargadas como las que se muestran en la figura 5.28. En este punto se puede señalar de una forma más notoria, que los cambios en las relaciones de viscosidad provistos por las diferentes secuencias de mezclado juegan un papel importante en el tipo de

dispersión, al observar una morfología totalmente diferente a la encontrada en la secuencia de mezclado SM1, lo que conduce una vez más a la verificación de la relación existente entre la morfología y el comportamiento reológico incluso cuando se trata de mezclas multicomponentes.



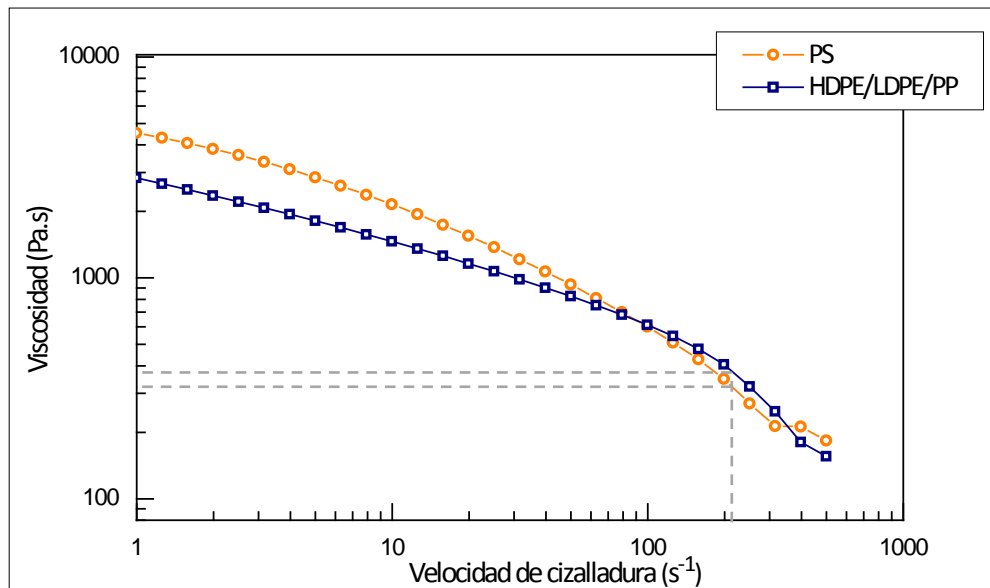
**Figura 5.28.** Morfología de la mezcla cuaternaria reciclada con 10 % de PS preparada a través del mezclado de las mezclas binarias HDPE/LDPE y PP/PS: (a) 2000x y (a') 5000x

### 5.3.2.3. Análisis morfológico para las mezclas producidas con la secuencia de mezclado SM<sub>3</sub> y su relación con el comportamiento reológico de los componentes

La figura 5.29 muestra las medidas de viscosidad obtenidas para la mezcla ternaria de poliolefinas y para el PS, y se observa que a bajas velocidades de cizalladura, la viscosidad del PS es ligeramente mayor que aquella obtenida para la mezcla ternaria; sin embargo, cuando se alcanza el valor de velocidad de cizalladura utilizado para la preparación de las mezclas cuaternarias, la viscosidad del PS se hace un poco más baja con relación a la viscosidad de la mezcla HDPE/LDPE/PP. Esto permite presumir una relación de viscosidad intermedia a las obtenidas en las secuencias de mezclado SM1 y SM2, y su consecuencia directa en la morfología cuaternaria examinada.

Ciertamente la relación de viscosidad ( $p = 0.85$ ) determinada para esta secuencia de mezclado tiene un valor intermedio a los valores obtenidos por las demás secuencias. Y aunque esta relación aún se encuentra dentro del rango de condiciones propicias para la deformación, su valor se acerca a 1. Según la teoría,

cuando  $p$  es aproximadamente igual a 1, los procesos de dispersión son favorecidos y se forman preferencialmente morfologías tipo matriz-gotas.

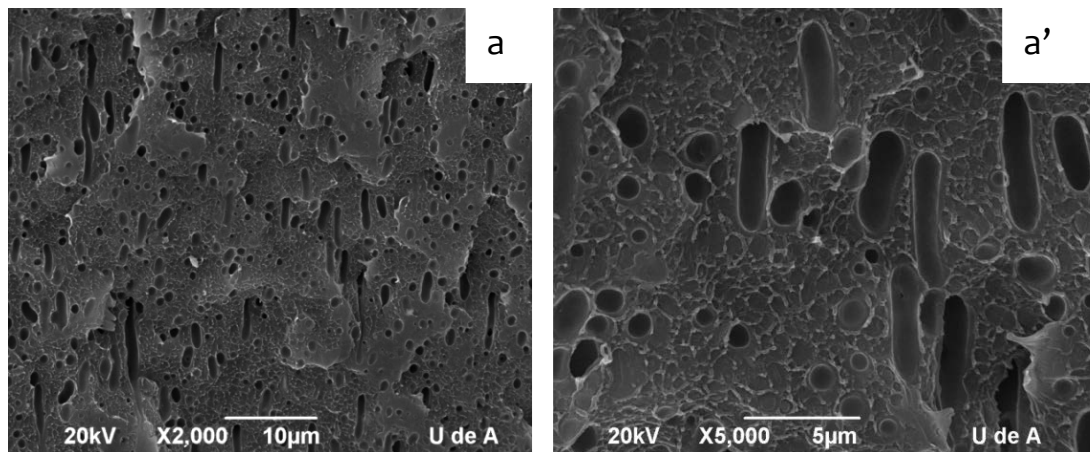


**Figura 5.29.** Viscosidades de la mezcla ternaria HDPE/LDPE/PP y del PS puro como una función de la velocidad de cizalladura, medidas a 200°C.

La morfología mostrada en la figura 5.30 da cuenta de una morfología intermedia entre las morfologías encontradas para las secuencias SM1 y SM2, lo cual guarda relación con el comportamiento reológico presentado para esta secuencia de mezclado. Las micrografías obtenidas a 2000x y 5000x permiten observar claramente como la fase de PS se encuentra dispersa en forma de gotas, con la coexistencia de un número apreciable de formas elipsoidales que son el estado de deformación inicial de las gotas. Al parecer la diferencia de viscosidad entre lo que se considera la matriz y la fase dispersa no es suficiente para promover la deformación de las gotas en fibras y se obtiene entonces principalmente una morfología tipo gotas dispersas –matriz continua.

En definitiva, los resultados morfológicos presentados para las mezclas cuaternarias recicladas permiten constatar que el orden de mezclado si tiene incidencia en la morfología desarrollada al afectar el comportamiento reológico de los componentes.





**Figura 5.30.** Morfología de la mezclas cuaternaria reciclada preparada mediante el mezclado de la mezcla ternaria HDPE/LDPE/PP con el PS: (a) a) 2000x y (a') 5000x.

#### 5.3.2.4. Análisis de imagen y medición de microestructura.

El análisis de imagen realizado a las morfologías de las mezclas recicladas cuaternarias es realmente importante ya que la fase dispersa forma preferencialmente partículas esféricas en lugar de estructuras alargadas de PS.

Contrario a lo descrito para el caso de las mezclas vírgenes, el tamaño de la fase dispersa en las mezclas recicladas no proviene de un proceso dispersivo posterior al proceso de deformación de la fase dispersa de PS; sino que su estado de dispersión es propio de la tendencia de separación de fases cuando los polímeros componentes son inmiscibles, lo que se conoce como la morfología inicial o de partida.

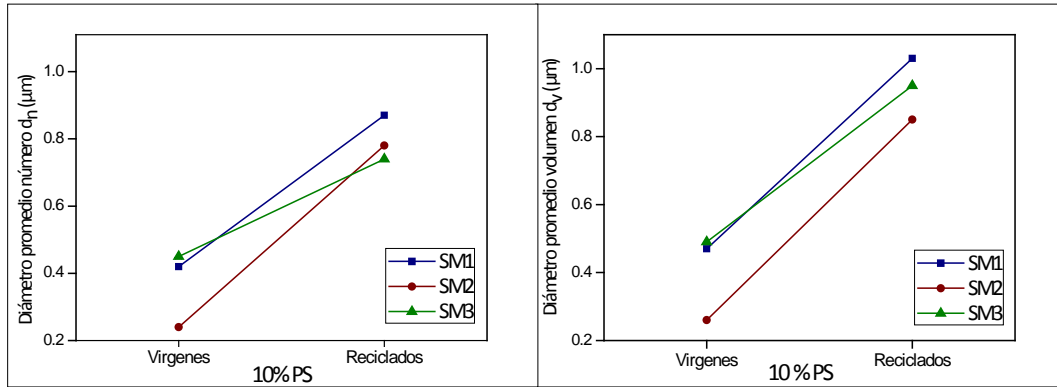
Al parecer, las fuerzas hidrodinámicas ( $\eta_m \dot{\gamma}$ ) necesarias para efectuar los procesos de deformación y posterior ruptura, no fueron suficientes para transformar este estado inicial de dispersión, y aunque la velocidad de cizalladura y las condiciones de procesamiento fueron las mismas que las empleadas para las mezclas vírgenes, la viscosidad de la matriz es la circunstancia diferente. Incluso aunque la secuencia de mezclado SM2 provee una relación de viscosidad que favorece los procesos de formación de estructuras alargadas de PS, los diámetros  $d_n$  y  $d_v$  obtenidos permiten considerar que no se favorecieron los procesos de ruptura que proveen dispersiones finas, las cuales son importantes para las propiedades de resistencia a la fractura.

Al anterior análisis, se puede sumar el fenómeno de coalescencia, que se ve favorecido por las condiciones reológicas de los componentes y provee un engrosamiento adicional de las gotas de la fase dispersa. La baja viscosidad del HDPE (como componente de mayor proporción) permite una alta movilidad de los dominios dispersos a través de su fase continua y por ende facilita la probabilidad de colisión y posterior coalescencia [65].

La tabla 5.12 y la figura 5.31 corroboran lo planteado al mostrar que los diámetros de las gotas de PS de las mezclas recicladas son mucho mayores a los obtenidos por las mezclas vírgenes; además, la tabla 5.12 permite observar lo reportado por otros autores [69,90] donde se indica que cuando  $p > 1$ , las estructuras son más gruesas (caso particular de la mezcla reciclada SM1 10%) al compararlas con las mezclas que tienen una relación de viscosidad  $p < 1$  (mezclas recicladas SM2 10% y SM3 10%).

**Tabla 5.12.** Tamaños de la fase dispersa en términos de  $d_n$  y  $d_v$  como función de las secuencias de mezclado para las mezclas vírgenes y recicladas con 10% en peso de PS

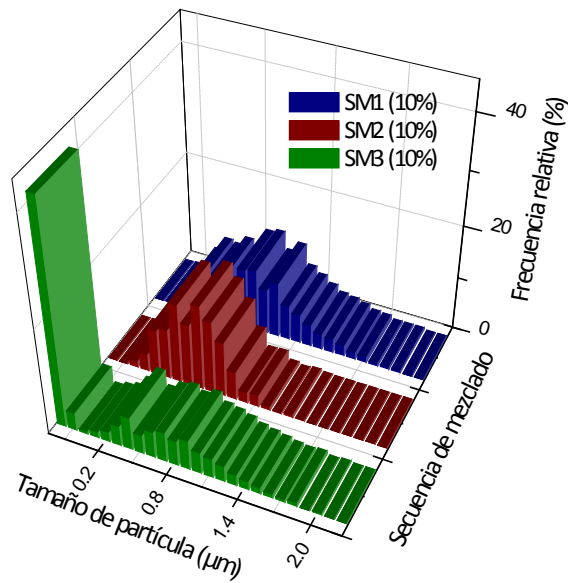
Secuencia de mezclado	$d_n$ ( $\mu m$ )	$d_v$ ( $\mu m$ )	Tamaño de la distribución
<i>Mezclas vírgenes cuaternarias</i>			
SM1 (10%)	0.42	0.47	1.12
SM2 (10%)	0.24	0.26	1.08
SM3 (10%)	0.45	0.49	1.08
<i>Mezclas recicladas cuaternarias</i>			
SM1 (10%)	0.88	1.04	1.18
SM2 (10%)	0.78	0.86	1.10
SM3 (10%)	0.74	0.90	1.21



**Figura 5.31.** Promedios de diámetros de partículas  $d_n$  y  $d_v$  como función de la secuencia de mezclado para las mezclas vírgenes y recicladas con 10% en peso de PS.

Las distribuciones de tamaño de partícula presentadas en la figura 5.32 en función de las diferentes secuencias de mezclado, muestran que la distribución de la mezcla SM3(10%) presenta un conjunto de partículas agrupadas en un rango de tamaño menor a  $0.2 \mu\text{m}$ . A pesar de que los diámetros promedio número ( $d_n$ ) y volumen ( $d_v$ ) de esta mezcla no son significativamente menores en comparación con los obtenidos por las mezclas recicladas SM1(10%) y SM2(10%); esta distinción en el histograma de la mezcla reciclada SM3(10%) señala que pudieron efectuarse algunos procesos dispersivos, que bien tienen correlación con la teoría que indica que cuando la relación de viscosidad es cercana a la unidad ( $p \approx 1$ ) se generan gotas de menor tamaño [67, 77].

Asimismo, se observa que las distribuciones de tamaño de partícula son más amplias en comparación con las distribuciones obtenidas para las mismas mezclas vírgenes. Según los estudios de Wang et al. [57] las distribuciones amplias son una indicación clara de la incompatibilidad entre los componentes, razón por la cual (además de las razones previamente mencionadas) se obtienen grandes unidades morfológicas ya que la tendencia hacia la separación de fase en tamaños mucho más grandes, aumenta con la incompatibilidad de los polímeros componentes [42]. Esto puede ser claramente observado en la figura 3.3 del capítulo de fundamentación teórica.



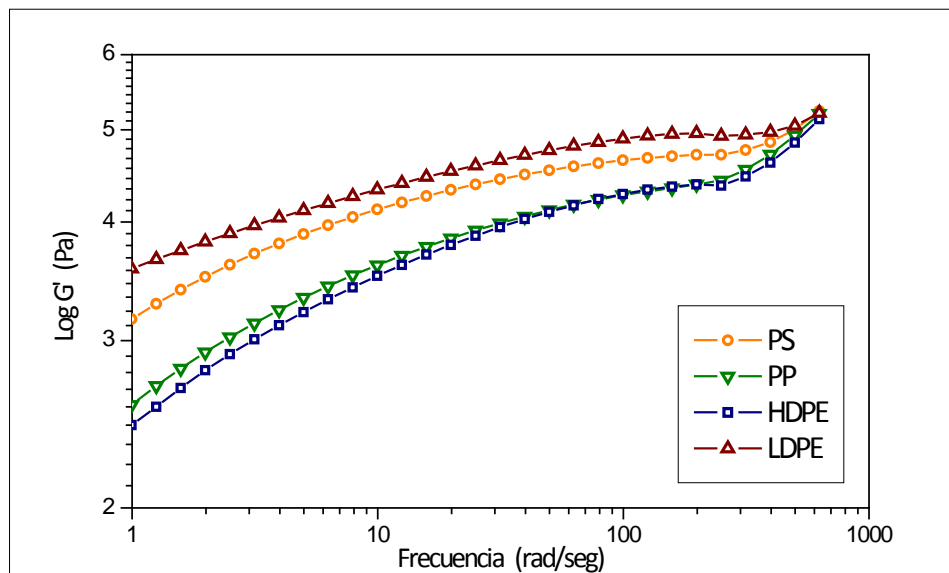
**Figura 5.32.** Distribuciones de tamaño de partícula de la fase dispersa de PS en función de las secuencias de mezclado utilizadas.

#### 5.3.2.5. Efecto de la elasticidad de los componentes.

La figura 5.33 muestra los módulos de almacenamiento de los polímeros reciclados como una función de la frecuencia. Se observa que en todo el intervalo de frecuencia medido, el módulo elástico  $G'$  de la fase dispersa de PS es mayor que el módulo elástico de la fase continua de HDPE. Como ya fue mencionado con anterioridad, cuando la fase dispersa tiene gran elasticidad tiende a retornar a su estado de equilibrio, es decir, a recuperar su forma esférica. Además, de acuerdo con la publicación de Shokoohi et al. [77], existe un tamaño crítico de gota por debajo del cual no se presentan procesos de deformación de la fase dispersa, y este tamaño se hace mayor cuando la elasticidad de la gota es alta. En otras palabras, la alta elasticidad de la fase dispersa no permite procesos de deformación que bien pueden presentarse con facilidad cuando las condiciones de elasticidad son diferentes.

El efecto estabilizante de la elasticidad de la fase dispersa no favorece los procesos de deformación, pero si los procesos de relajación, y se intensifica con la baja elasticidad del HDPE que constituye la fase continua de la mezcla. Cuando

la elasticidad de la matriz o mayor componente de la mezcla es baja, no se producen los esfuerzos extensionales que tienden a estirar las gotas en la dirección al flujo. De esta forma se puede señalar que la morfología tipo matriz-gotas no solo es beneficiada por el comportamiento reológico de los componentes, sino que también lo es por la elasticidad del medio.



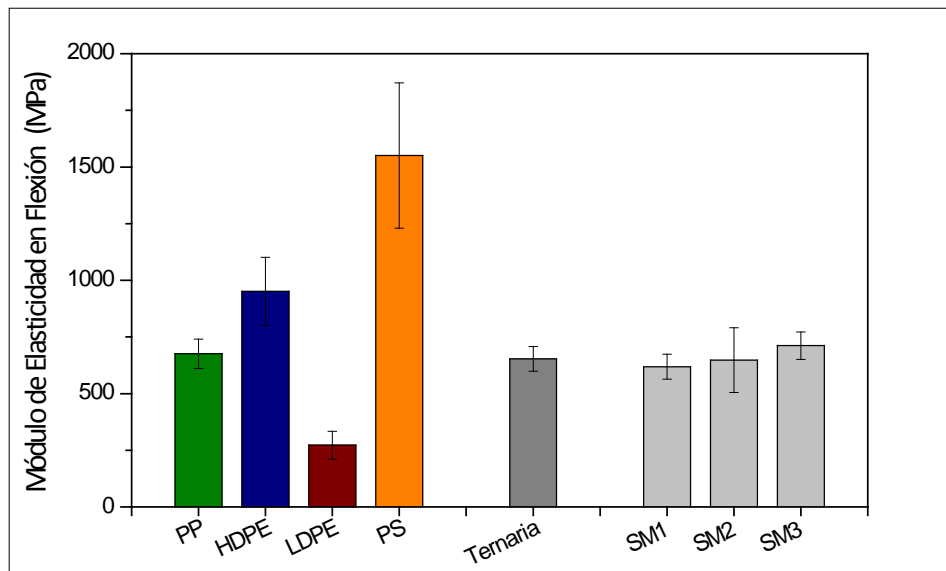
**Figura 5.33.** Módulos de almacenamiento o elasticidad ( $G'$ ) como función de la frecuencia para los materiales reciclados, medidos a 200°C

### 5.3.2.6. Análisis Mecánico

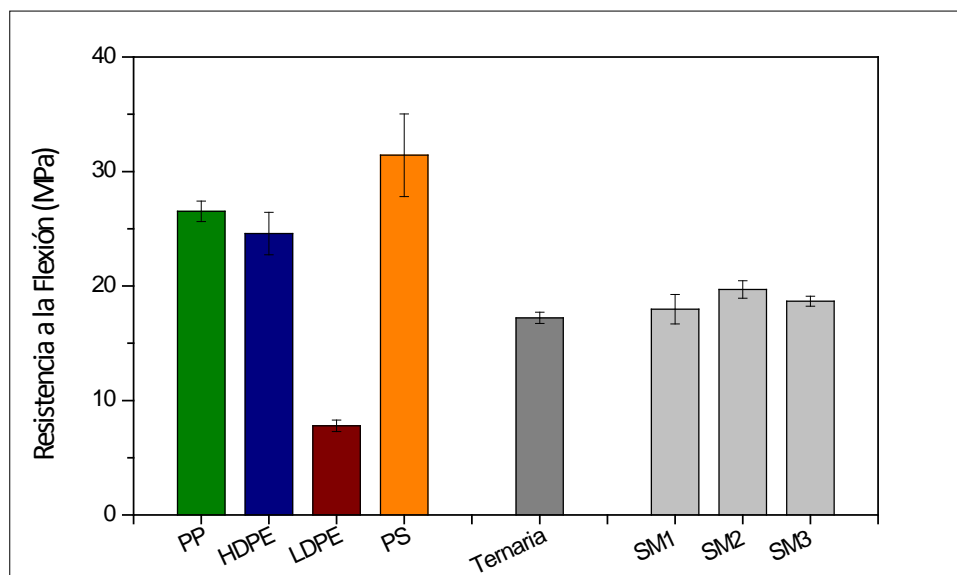
Según los porcentajes obtenidos, la composición de la mezcla ternaria utilizada para la preparación de las mezclas cuaternarias, no fue 6.6%PP/73.40%HDPE / 20%LDPE, sino 6.6%PP/81.32%HDPE / 12.08%LDPE. Así mismo la composición de las mezclas cuaternarias recicladas difiere de la composición de las mezclas vírgenes con 10% en peso de PS. Sin embargo, las propiedades mecánicas en flexión fueron analizadas a pesar de los inconvenientes en cuanto a composición, los cuales no permiten realizar una comparación sistemática con las propiedades obtenidas por las mismas mezclas vírgenes.

Las figuras 5.34 y 5.35 muestran las propiedades de flexión para los polímeros reciclados con dos ciclos térmicos, para la mezcla ternaria de poliolefinas y para todas las mezclas cuaternarias preparadas con 10% en peso de PS. El rendimiento

mecánico de la mezcla ternaria de poliolefinas es mostrado con el fin de observar la influencia de la adición de un 10% en peso de PS, ya que aplicar para este caso la regla de aditividad no es tan sencillo por las complicaciones en cuanto a contaminación de un polietileno por otro.



**Figura 5.34.** Módulo de elasticidad en flexión para los polímeros reciclados, la mezcla reciclada ternaria de poliolefinas y las mezclas recicladas cuaternarias preparadas mediante las diferentes secuencias de mezclado con 10% en peso de PS



**Figura 5.35.** Resistencia a la flexión para los polímeros reciclados, la mezcla reciclada ternaria de poliolefinas y las mezclas recicladas cuaternarias preparadas mediante las diferentes secuencias de mezclado con 10% en peso de PS

El rendimiento mecánico del HDPEr es equiparable al rendimiento del PPr en la propiedad de resistencia a la flexión, y en el módulo elástico es mayor en un 40.7% al obtenido por el PPr. Incluso, sus propiedades de flexión son mejores que las obtenidas para el HDPE virgen. Lo anterior, junto con la composición corregida que indica un porcentaje mayor de HDPE al que se tiene en las mezclas vírgenes, justifica en parte, el mejor comportamiento en flexión obtenido para las mezclas recicladas.

Por otro lado, la adición de un 10% en peso de PS a la mezcla ternaria no mejora las propiedades de flexión, ya que el incremento promedio de las mezclas cuaternarias con respecto a la mezcla ternaria fue de 8.84% y 0.77% para la resistencia a la flexión y el módulo elástico respectivamente. Esto corrobora lo planteado en el análisis de imagen realizado para las mezclas cuaternarias recicladas, donde se señala que las distribuciones amplias obtenidas son una clara indicación de la incompatibilidad entre los componentes.

Además, las figuras 5.34 y 5.35 permiten observar que las propiedades mecánicas para las mezclas cuaternarias presentan valores similares dentro del rango del error experimental, aun teniendo en cuenta que las secuencias SM2 y SM3 tienen un ciclo térmico adicional debido al orden de preparación.

## CONCLUSIONES

---

- La utilización de herramientas basadas en metodologías de superficie de respuesta es bastante útil para establecer la combinación de los componentes que optimicen el rendimiento de la variable respuesta, más aún cuando se trata de materiales multicomponentes donde se limita la aproximación por tanteo. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que la combinación óptima debe ser determinada en el mismo equipo de mezclado en caso de ser usada como punto de partida para análisis posteriores; en caso contrario, los parámetros de flujo, de velocidad de cizalladura y de presión diferentes no garantizan que la combinación siga siendo óptima bajo otras condiciones, especialmente porque el comportamiento reológico de los componentes cambia.
- La predicción de la morfología en mezclas de polímeros multicomponentes es posible desde que se tenga en cuenta el comportamiento de los polímeros constituyentes (propiedades reológicas y elásticas) y las condiciones de procesamiento (velocidad de cizalladura, perfil de temperatura, utilización de elementos de mezclado). De esta manera, se comprueba la posibilidad de aplicar las teorías microreológicas de Taylor en el control de la microestructura de fase cuando se trata de mezclas entre varios componentes.
- La alta viscosidad del componente de mayor proporción que a pesar de las limitaciones es considerado como la matriz de la mezcla y la baja elasticidad de la fase dispersa en el caso de las mezclas vírgenes, favoreció la formación de estructuras fibrilares importantes para mejorar el desempeño mecánico. Por su parte, las condiciones reológicas y de elasticidad opuestas en las mezclas de polímeros reciclados inhibieron los procesos de deformación necesarios para obtener morfologías fibrilares, obteniéndose un estado de dispersión de gotas de PS en matrices continuas de poliolefinas (morfología matriz-gotas), con algunas elipses y estructuras alargadas.



- Las secuencias de mezclado afectan las condiciones de flujo en términos de contribución total de energía (efecto lubricante) y proporcionan cambios en las relaciones de viscosidad. Para las mezclas vírgenes las relaciones de viscosidad estuvieron dentro de las condiciones favorables para los procesos de deformación de gotas en fibras ( $p < 1$ ), lo que permitió obtener para todas las mezclas morfologías fibrilares. Además, para la secuencia de mezclado SM3, la relación de viscosidad adoptó un valor igual a 0.55 ( $p = 0.55$ ), el cual permitió obtener una morfología fibrilar más definida. Por otra parte, el orden de mezclado en las mezclas recicladas permite debido a las características reológicas de los componentes, obtener un valor de relación de viscosidad donde los procesos de deformación y rompimiento de la fase dispersa se dificultan para los flujos de cizalladura puros ( $p > 1$ ). Y se observa que las morfologías de las mezclas cuya relación de viscosidad ( $p < 1$ ) tienen dispersiones más finas de PS que cuando se tiene una relación de viscosidad ( $p > 1$ ).
- Las morfologías fibrilares de las mezclas cuaternarias no fueron estables a las condiciones de moldeo por compresión utilizadas para producir las probetas estándares de flexión. Estos cambios morfológicos son realizados bajo la influencia de la tensión interfacial en flujo estático y los fenómenos de coalescencia. Por tal motivo, se puede concluir que la compatibilización mecánica a través de la formación de fibras in situ, no fue efectiva y es necesario efectuar la estabilización de la morfología.
- La utilización de compatibilizantes más que promover el refinamiento morfológico por medio de la reducción de la tensión interfacial y suprimir el fenómeno de coalescencia durante el mezclado, es importante por su efecto estabilizante en la estructura.
- El análisis de imagen y medición de microestructuras permitió concluir que las características reológicas de los componentes influyen en el tamaño de las partículas esféricas de PS, importante en las propiedades de tenacidad y

ductilidad de las mezclas finales. Para el caso de las mezclas vírgenes se obtuvieron dispersiones finas coexistentes con las morfologías fibrilares, y para las mezclas recicladas se obtuvieron dispersiones gruesas. Igualmente, las distribuciones de tamaño de partícula amplias obtenidas para las mezclas recicladas, son un claro indicativo de la incompatibilidad entre el PS y los demás componentes, lo cual se corroboró en el análisis de las propiedades de flexión, donde la adición del PS a la mezcla ternaria no representó ningún mejoramiento.

- La imposibilidad de poder controlar las propiedades de partida en el caso de los polímeros reciclados post-consumo, sumado a la posibilidad de contaminación de un plástico con otro dada la difícil separación entre polímeros con similitudes en cuanto a densidad y propiedades físicas; hacen que las mezclas multicomponentes recicladas tengan un grado de dificultad adicional.

## REFERENCIAS

---

1. Ravati, S. and B.D. Favis, *Morphological states for a ternary polymer blend demonstrating complete wetting*. *Polymer*, 2010. **51**: p. 4547-4561.
2. Bertin, S. and J.-J. Robin, *Study and characterization of virgin and recycled LDPE/PP blends*. *European Polymer Journal*, 2002. **38**(11): p. 2255-2264.
3. Burch, H.E. and C.E. Scott, *Effect of viscosity ratio on structure evolution in miscible polymer blends*. *Polymer*, 2001. **42**(17): p. 7313-7325.
4. Thomas, S., C. Harrats, and G. Groeninckx, *Micro and Nanostructured polymer blends: State of the art, challenges, and future prospects*, in *Micro and Nanostructures Multiphase Polymer Blend Systems*, C. Harrats, S. Thomas, and G. Groeninckx, Editors. 2006, Taylor & Francis p. 1-33.
5. Sundararaj, U. and C.W. Macosko, *Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization*. *Macromolecules*, 1995. **28**: p. 2647-2657.
6. Oh, J.S., A.I. Isayev, and M.A. Rogunova, *Continuous ultrasonic process for in situ compatibilization of polypropylene/natural rubber blends*. *Polymer*, 2003. **44**(8): p. 2337-2349.
7. Yang, J., J.L. White, and Q. Jiang, *Phase Morphology Development in a Low Interfacial Tension Immiscible Polyolefin Blend During Die Extrusion and Melt Spinning*. *Polymer Engineering and Science*, 2010: p. 1-9.
8. Galloway, J.A., C.W. Macosko, and M.D. Montminy, *Image analysis for interfacial area and cocontinuity detection in polymer blends*. *Polymer*, 2002. **43**: p. 4715-4722.
9. Utracki, L.A., *Introduction to Polymer Blends*, in *Polymer Blends Handbook*, L.A. Utracki, Editor. 2002, Kluwer Academic Publishers. p. 1-95.
10. Nosker, T., et al., *A Performance-Based Approach to the Development of Recycled Plastic Composite Crosstie Proceedings*, in *ANTEC Conference*. 1998, Society of Plastic Engineers.
11. Furguele, N., J.M. Torkelson, and K. Khait, *Processes of mixing, compatibilizing and/ or recycling blends of polymer materials through solid state shear pulverization and products by such processes*, in *Patent Application Publication*. 2003: United States. p. 23.
12. Zhang, H., et al., *Structure and Properties of Compatibilized Recycled Poly(ethylene terephthalate)/Linear Low Density Polyethylene Blends*. *European Polymer Journal*, 2007. **43**(8): p. 3662-3670.
13. Camacho, W. and S. Karlsson, *Assessment of thermal and thermo-oxidative stability of multi-extruded recycled PP, HDPE, and a blend thereof*. *Polymer Degradation and Stability*, 2002. **78**(2): p. 385-391.
14. Kukaleva, N., G.P. Simon, and E. Kosior, *Binary and Ternary Blends of Recycled High-Density Polyethylene Containing Polypropylenes*. *Polymer Engineering and Science*, 2003. **43**(2): p. 431-443.
15. Albano, C., et al., *Mechanical and morphological behavior of polyolefin blends in the presence of CaCO<sub>3</sub>*. *Composite Structures*, 2000. **48**: p. 49-58.
16. Utracki, L.A. and M.R. Kamal, *The rheology of Polymer alloys and blends*, in *Polymer blends handbook*, L.A. Utracki, Editor. 2002, Kluwer Academic Publishers.

17. White, J.L. and J. Yang, *Miscibility and Characteristics of Polyolefin Blends*, in *Polyolefin Blends*, D. Nwabunma and T. Kyu, Editors. 2008, Wiley. p. 27-50.
18. Mourad, A.-H.I., *Thermo-mechanical characteristics of thermally aged polyethylene/polypropylene blends*. *Materials and Design*, 2010. **31**(2): p. 918-929.
19. Bayer, J.C., *Thermoplastic railroad tie*, in *United States Patent*. 1998, Demer Corporation: United States.
20. Schallenberg, G., *Plastic recycling process and process for producing plastic materials*, in *FinacorAnstalt*. 2001: United States.
21. Nwabunma, D., *Overview of Polyolefin Blends*, in *Polyolefin Blends*, D. Nwabunma and T. Kyu, Editors. 2008, Wiley p. 3-18.
22. Gahleitner, M., *Melt rheology of polyolefins*. *Progress in Polymer Science*, 2001. **26**: p. 895-944.
23. Tai, C.M., R.K.Y. Li, and C.N. Ng, *Impact behaviour of polypropylene/polyethylene blends*. *Polymer Testing*, 2000. **19**(2): p. 143-154.
24. Monasse, B. and J.M.H., *Molecular structure of polypropylene homo-and copolymers*, in *Polypropylene Structure, blends and composites*, in *Polypropylene structure, blend and composites*, J. Karger-Kocsis, Editor. 1995, Chapman & Hall: London. p. 3-25.
25. Noriega, M.d.P., *Reciclaje mecánico con valor agregado*, in *Plástico*. 2009: www.plastico.com. p. 1-3.
26. Goforth, B.D., C.I. Goforth, and J.G. Brooks, *System for making synthetic wood products from recycled materials*. 1992, Advanced Environmental Recycling Technologies.
27. Lee, S.-T., *Polyethylene blend compositions and methods for making same*, in *United States Patent*. 1995, Sealed Air Corporation, Saddle Brook, NJ.
28. Zehner, B.E., *Extrusion of synthetic wood material using thermoplastic material in powder form*, in *United States Patent*. 2002, Crane Plastics Company Limited Partnership, Columbus.
29. Shanks, R.A., *Miscibility, Morphology, and properties of Polyethylene Blends*, in *Polyolefin Blends*, D. Nwabunma and T. Kyu, Editors. 2008, Wiley. p. 59-80.
30. Ree, M., *Miscibility and Crystallization Behavior in Binary Polyethylene Blends*, in *Polyolefin Blends*, D. Nwabunma and T. Kyu, Editors. 2008, Wiley. p. 84-93.
31. Murillo, N.C., *Fabricación y determinación de las propiedades físicas de las mezclas de caucho reciclado para la sustitución parcial de polipropileno virgen*, in *Maestría en Ingeniería, Área Materiales*. 2010, Universidad de Antioquia: Medellin. p. 115.
32. Andrew J. Lovinger, M.L.W., *Tensile properties and morphology of blends of polyethylene and polypropylene*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003. **25**(8): p. 1703-1713.
33. Ha, M.H., B.K. Kim, and E.Y. Kim, *Effects of Dispersed Phase Composition on Thermoplastic Polyolefins*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004. **93**: p. 179-188.

34. Nitta, K.-H. and M. Yamaguchi, *Morphology and Mechanical Properties in Blends of Polypropylene and Polyolefin-Based Copolymers*, in *Polyolefin Blends*, D. Nwabunma and T. Kyu, Editors. 2008, Wiley.
35. Norsker, T., et al., *Engineered railroad Ties*, in *United States Patent Application Publication*. 2003.
36. Renfree, R.W., et al., *Dual Phase, Co-Continuous Morphology from Mixtures of Recycled Polystyrene/Curbside Tailings Materials*. Paper No.292, 1992.
37. Ryu, J.G., et al., *Morphology and mechanical properties of LDPE/PS blends prepared by ultrasound-assisted melt mixing*. Korea-Australia Rheology Journal, 2004. **16**(3): p. 147-152.
38. Omonov, T.S., et al., *Phase continuity detection and phase inversion phenomena in immiscible polypropylene/polystyrene blends with different viscosity ratios*. Polymer, 2007. **48**(20): p. 5917-5927.
39. Thirtha, V., R. Lehman, and T. Nosker, *Glass Transition Phenomena in Melt-Processed Polystyrene/Polypropylene Blends*. Polymer Engineering and Science, 2005: p. 1187-1193.
40. A, H., I. H, and N. M, *Morphological studies of uncompatibilized and compatibilized polystyrene/polypropylene blend*. Polymer Testing, 2000. **21**(3): p. 263-267.
41. Friedrich, K., et al., *Microfibrillar reinforced composites from PET/PP blends: processing, morphology and mechanical properties*. Composites Science and Technology, 2005. **65**(1): p. 107-116.
42. Radusch, H.-J., *Phase Morphology of Dynamically Vulcanized Thermoplastic Vulcanizates*, in *Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems*, C. Harrats, S. Thomas, and G. Groeninckx, Editors. 2006, Taylor & Francis. p. 296-327.
43. Díaz, M.F., S.E. Barbosa, and N.J. Capiati, *Reactive Compatibilization of Binary and Ternary Blends Based on PE, PP, and P in Polyolefin Blends*, D. Nwabunma and T. Kyu, Editors. 2008, Wiley. p. 600-620.
44. Pinheiro, L.A., *Monitoramento em tempo real da morfologia na extrusão da blenda polimérica Polipropileno/Nylon 6*, in *Engenharia de Materiais*. 2006, Universidade Federal de Sao Carlos: Sao Carlos. p. 169.
45. Zubiaga, A.H., *Introducción a la Termodinámica de Polímeros*. 2004, Madrid: UNED Ediciones. 146.
46. Utracki, L.A., *Thermodynamics of Polymer Blends*, in *Polymer Blends Handbook*, L.A. Utracki, Editor. 2002, Kluwer Academic Publishers. p. 123-193.
47. Utracki, L.A., *Polymer alloys and blends: Thermodynamics and Rheology*. 1989, New York: Hanser Publishers.
48. Sánchez-Soto, M., et al., *Blends of HDPE wastes: Study of the properties*. Waste Management, 2008. **28**(12): p. 2565-2573.
49. Prochazka, F., et al., *Phase Inversion and Cocontinuity in Immiscible Polymer Blends*.
50. Chaudhari, C.V., et al., *Effect of electron beam radiation on the polypropylene/polyethylene blends: Radiation stabilization of polypropylene*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2007. **263**(2): p. 451-457.

51. Lee, J.-D. and S.-M. Yang, *Effects of mixing procedures on properties of compatibilized polypropylene/nylon 6 blends*. Polymer Engineering and Science, 2004. **35**(23): p. 1821-1833.
52. Menyhárd, A., G. Faludi, and J. Varga,  *$\beta$ -Crystallisation tendency and structure of polypropylene grafted by maleic anhydride and its blends with isotactic polypropylene*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008. **93**: p. 937-945.
53. Brown, S.B., *Reactive Compatibilization of Polymer Blends*, in *Polymer Blends Handbook*, L.A. Utracki, Editor. 2002, Kluwer Academic Publishers. p. 339-401.
54. Utracki, L.A., *Compatibilization of polymer Blends*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2008. **80**(6): p. 1008-1016.
55. Scott, C.E. and C.W. Macosko, *Processing and Morphology of Polystyrene/Ethylene-Propylene Rubber Reactive and Nonreactive Blends*. Polymer Engineering and Science, 1995. **35**: p. 1938-1948.
56. Puyvelde, P.V. and P. Moldenaers, *Rheology-Morphology Relationships in Immiscible Polymer Blends*, in *Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems*, C. Harrats, S. Thomas, and G. Groeninckx, Editors. 2006, Taylor & Francis.
57. Wang, D., et al., *Compatibilization and morphology development of immiscible ternary polymer blends*. Polymer, 2011. **52**: p. 191-200.
58. Virgilio, N., et al., *Modified interfacial tensions measured in situ in ternary polymer blends demonstrating partial wetting*. Polymer, 2010. **51**(6): p. 1472-1484.
59. Corroller, P.L. and B.D. Favis, *Effect of viscosity in ternary polymer blends displaying partial wetting phenomena*. Polymer, 2011. **52**: p. 3827-3834.
60. Gallego, K., B.L. Lopez, and C. Gartner, *Estudio de mezclas de polímeros reciclados para el mejoramiento de sus propiedades*. Revista facultad de Ingeniería., 2006. **37**: p. 50-70.
61. Bettini, S.H.P. and J.A.M. Agnelli, *Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive extrusion*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. **85**(13): p. 2706-2717.
62. Li, H. and U. Sundararaj, *Morphology Development of Polymer Blends in Extruder: The effects of compatibilization and rotation rate*. Macromolecular Chemistry Physics, 2009. **210**: p. 852-863.
63. Potente, H., et al., *Experimental Investigation of the Morphology Development of Polyblends in Corotating Twin-Screw Extruders*. Journal of Applied Polymer Science, 2000. **76**: p. 708-721.
64. Puyvelde, P.V., S. Velankar, and P. Moldenaers, *Rheology and morphology of compatibilized polymer blends*. Colloid and Interface Science, 2001. **6**: p. 457-463.
65. Everaert, V., L. Aerts, and G. Groeninckk, *Phase morphology development in immiscible PP/(PS/PPE) blends influence of the melt viscosity ratio and blend composition*. Polymer, 1999. **40**: p. 6627-6644.
66. Macosko, C.W., *Morphology development and control in immiscible polymer blends*. Macromolecular Symposia, 2000. **149**(1): p. 171-184.

67. Bordereau, V., et al., *Development of Polymer Blend Morphology During Compounding in a Twin-Screw Extruder. Part III: Experimental Procedure and Preliminary Results*. Polymer Engineering and Science, 1992. **32**(24): p. 1846-1856.
68. Polaskova, M., et al., *Extrusion of Polyethylene/Polypropylene Blends with Microfibrillar-Phase Morphology*. Polymer Composites, 2009: p. 1-7.
69. Filipe, S., et al., *Evolution of morphological and rheological properties along the extruder length for blends of a commercial liquid crystalline polymer and polypropylene*. Polymer, 2004. **45**(7): p. 2367-2380.
70. Lee, J.K. and C.D. Han, *Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder*. Polymer, 2000. **41**(5): p. 1799-1815.
71. Lee, J.K. and C.D. Han, *Evolution of a dispersed morphology from a co-continuous morphology in immiscible polymer blends*. Polymer, 1999. **40**: p. 2521-2536.
72. Bourry, D. and B.D. Favis, *Morphology development in a polyethylene/polystyrene binary blend during twin-screw extrusion*. Polymer, 1998. **39**(10): p. 1851-1856.
73. Gonzalez-Nunez, R., B.D. Favis, and P.J. Carreau, *Factors Influencing the Formation of Elongated Morphologies in Immiscible Polymer Blends During Melt Processing*. Polymer Engineering and Science, 1993. **33**: p. 851-859.
74. Cassagnau, P., Y. Deyrail, and R. Fulchiron, *Phase Morphology and Solidification under Shear in Immiscible Polymer Blends*, in *Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems*, C. Harrats, S. Thomas, and G. Groeninckx, Editors. 2006, Taylor & Francis. p. 238-268.
75. Utracki, L.A. and A.H. Shi, *Development of Polymer Blend Morphology During Compounding in a Twin Screw Extruder. Part I: Droplet Dispersion and Coalescence- A review*. Polymer Engineering and Science, 1992. **32**: p. 1824-1833.
76. Filippone, G., P.A. Netti, and D. Acierno, *Microstructural evolutions of LDPE/PA6 blends by rheological and rheo-optical analyses: Influence of flow and compatibilizer on break-up and coalescence processes*. Polymer, 2007. **48**(2): p. 564-573.
77. Shokoohia, S. and A. Arefazar, *A review on ternary immiscible polymer blends: morphology and effective parameters*. polymer Advanced technologies, 2008. **20**: p. 433-447.
78. Shi, Z.H. and L.A. Utracki, *Development of Polymer Blend Morphology During Compounding in a Twin-Screw Extruder. Part II: Theoretical Derivations*. Polymer Engineering and Science, 1992. **32**(24): p. 1834-1845.
79. Santos, A.M.d.C., *Monitoramento em tempo real da orientação molecular de poliestireno e em misturas com polimetilmetacrilato durante a extrusão*, in *Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia. Engenharia de Materiais*. 2011, Universidade Federal de São Carlos: São Carlos. p. 80.
80. H.F. G., W. J.R, and M. E.M, *Extrusion: the definitive processing guide and handbook*. William Andrew Inc, 2005. **1**.
81. Pulido, H.G. and R.d.I.V. Salazar, *Análisis y diseño de experimentos*. 2008, México: Mc Graw Hill. 537.

82. R.O, K., *Diseño de experimentos: Principios estadísticos de diseño y análisis de investigación*. Vol. 2. 2001, Mexico D.F: Thomson Editores.
83. D.C, M., *Design and analysis of experiments*. Vol. 5. 2001, New York: Wiley.
84. C, A.N., *Física de Polímeros*, in *Notas de Clase*, ICIPC, Editor. 2009.
85. Lee, J.K. and C.D. Han, *Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer*. *Polymer*, 1999. **40**: p. 6277-6296.
86. Han, C.D., *Morphology evolution in immiscible polymer blends during compounding*, in *Rheology and processing of polymeric materials*. . 2007, Oxford University Press: Oxford, New York.
87. Osswald, T.A., et al., *International Plastics Handbook: The resource for plastics engineers*. 2006, Munich: Hanser.
88. Khumalo, V.M., et al., *Polyethylene/synthetic boehmite alumina nanocomposites: Structure, thermal and rheological properties*. *Express polymer letters*, 2010. 4: p.264-274
89. Mark, J.E., *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, 1999
90. Shokoohi, S., A. Arefazar, and G. Naderi, *Compatibilized Polypropylene/Ethylene-Propylene-Diene-Monomer/Polyamide6 ternary blends: Effect of twin screw extruder processing parameters*. *Materials and Design*, 2011. **32**: p. 1697-1703.
91. Xavier, S.F., *Properties and performance of polymer blends*, in *Polymer Blend handbook*, L.A. Utracki, Editor. 2002, Kluwer Academic Publishers: London.
92. Mae, H., M. Omiya, and K. Kishimoto. *Toughening mechanism of PP with bimodal distributed SEBS particle size*. in *XIth International Congress and Exposition*. 2008. Orlando.
93. Guo, Z., Z. Fang, and L. Tong, *Application of percolation model on the brittle to ductile transition for polystyrene and polyolefin elastomer blend*. *Express Polymer letters*, 2007. **1**: p. 37-43.
94. Omonov, T.S., C. Harrats, and G. Groeninckx, *Co-continuous and encapsulated three phase morphologies in uncompatibilized and reactively compatibilized polyamide 6/polypropylene/polystyrene ternary blends using two reactive precursors*. *Polymer*, 2005. **46**(26): p. 12322-12336.
95. Bretas, R.E.S. and M.A. D'Avila, *Reologia de polímeros fundidos*. 2010, Sao Carlos: EDUFSCar.
96. Yan, X., et al., *Phase morphological evolution and rheological properties of polypropylene/ethylene-octene copolymer blends*. *Materials Science and Engineering: A*, 2008. **476**: p. 120-125.





Dow Plastics

# UNIVAL DMDA-6200 NT 7

## High Density Polyethylene Resin

- Excellent stress crack resistance and rigidity
- High impact strength
- Moderate swell
- High melt strength
- Complies with U.S. FDA 21 CFR 177.1520 (c) 3.2a  
Consult the regulations for complete details.

UNIVAL™ DMDA-6200 NT 7 High Density Polyethylene (HDPE) Resin is a multipurpose polymer designed for high speed production of blow molded containers used to

package household industrial chemicals (e.g., detergents, bleach, fabric softeners), toiletries and cosmetics (e.g., shampoos, creams, lotions, etc.), health and medicinal aids, and food products.

In addition, it can be blow molded into other thin walled parts and houseware items, and also can be extruded into profiles.

Physical Properties	Test Method	Values <sup>(1)</sup> English (SI)
<b>Resin Properties</b>		
Flow Rate (I <sub>21</sub> ) @190°C/21.60 kg, g/10 min	ASTM D 1238	33
Melt Index (I <sub>2</sub> ) @190°C/2.16 kg, g/10 min	ASTM D 1238	0.38
Density, g/ cm <sup>3</sup>	ASTM D 792	0.953
DSC Melting Point, °F (°C)	Dow Method	268 (131)
DSC Crystallization Point, °F (°C)	Dow Method	244 (118)
Vicat Softening Point, °F (°C)	ASTM D 1525	264 (129)
<b>Molded Plaque Properties<sup>(2)</sup></b>		
Hardness, Shore D	ASTM D 2240	61
Flexural Modulus, 2% Secant, psi (MPa)	ASTM D 790 B	145,000 (1000)
Tensile Strength at Break, psi (MPa)	ASTM D 638	4500 (31)
Tensile Strength at Yield, psi (MPa)	ASTM D 638	3900 (27)
Tensile Elongation at Break, %	ASTM D 638	1000
Tensile Elongation at Yield, %	ASTM D 638	7
Tensile Impact Strength, ft-lb/in. <sup>2</sup> (kJ/m <sup>2</sup> )	ASTM D 1822, Type S	80 (168)
Environmental Stress Crack Resistance, 122°F (50°C), F <sub>50</sub> , 100% Igepal®, hrs.	ASTM D 1693	80
Brittleness Temperature, °F (°C)	ASTM D 746	<-105 (<-76)
Deflection Temperature Under Load @ 66 psi (0.45 MPa), °F (°C)	ASTM D 648	163 (73)

- (1) Typical values, not to be construed as specifications. Users should confirm results by their own tests.  
 (2) Molded and tested in accordance with ASTM D4976.



# Dow Polyethylene 640I

## Low Density Polyethylene Resin

- A barefoot general purpose general liner resin
- For blown and cast film extrusion
- Optimum gauge range: 0.8-3.0 mil
- Complies with U.S. FDA 21 CFR 177.1520 (c) 2.2  
Consult the regulations for complete details.

DOW LDPE 640I Resin is a general purpose liner resin for thin gauge applications

requiring good drawdown and excellent toughness.

Physical Properties	Test Method	Values <sup>(1)</sup> English (SI)
<b>Resin Properties</b>		
Melt Index, g/10 min	ASTM D 1238	2.0
Density, g/cc	ASTM D 792	0.9215
DSC Melting Point, °F (°C)	Dow Method	232 (111)
Vicat Softening Point, °F (°C)	ASTM D 1525	207 (97)
<b>Film Properties, 2.0mil (51 µm)</b>		
Puncture Resistance, ft-lbf/in. <sup>3</sup> (J/cm <sup>3</sup> )	Dow Method	35 (3)
Dart Impact (Method A), g	ASTM D 1709	154
Elmendorf Tear, g	MD	498
	CD	284
Tensile Yield, psi (MPa)	MD	1790 (12)
	CD	1760 (12)
Ultimate Tensile, psi (MPa)	MD	3597 (25)
	CD	3329 (23)
Ultimate Elongation, %	MD	417
	CD	665
Toughness, ft-lbf/in. <sup>3</sup> (J/cm <sup>3</sup> )	MD	1917 (159)
	CD	2228 (189)
Secant Modulus, 2% psi (MPa)	MD	26187 (181)
	CD	30026 (207)
Gloss, 45°	ASTM D 2457	66
Haze, %	ASTM D 1003	7.6

### Fabrication Conditions For Blown Film:

- Screw Size: 2.5 in. (63.5 mm) 30:1 L/D
- Screw Type: Single Flight Double Mix
- Die Gap: 40 mil (1.02 mm)
- Melt Temperature: 450°F (199°C)
- Output: 7 lb/hr/in. of die circumference
- Die Diameter: 6 in.
- Blow-Up Ratio: 2.5:1
- Screw Speed: 60 rpm
- Frost Line Height: 25 in. (365 mm)

(1) Typical values, not to be construed as specifications. Users should confirm results by their own tests.

## ANEXO 3

### FICHA TÉCNICA DEL PS FT STYRON DOW 686E



#### STYRON™ 686E

Resinas de poliestireno

STYRON™ 686E es una resina de poliestireno para aplicaciones generales concebida para aplicaciones de modelo y extrusión. Su equilibrio entre resistencia térmica, rigidez y flujo es excepcional. Asimismo, presenta excelente estabilidad dimensional y transparencia.

#### Aplicaciones

- Planchas de espuma de PS para envasado, como por ejemplo, bandejas de huevos
- Envases de pared delgada para alimentos

- Aplicaciones de sección media y gruesa en el segmento de moldeo por inyección

Propiedades <sup>(1,2)</sup>	Método de ensayo			Valor	
	ISO	DIN	ASTM		
<b>Físicas</b>					
Índice de fluidez (200 °C/5 kg), g/10 min.	1133/8	53735	D-1238/G	2,5	
Densidad específica (@23 °C), kg/m <sup>3</sup>	1183		D-792	1050	
Densidad aparente, kg/m <sup>3</sup>	60			600	
<b>Mecánicas</b>					
Límite elástico a tracción <sup>(3)</sup> , 5 mm/min., MPa	527		D-638	55	
Elongación última a tracción <sup>(3)</sup> , 5 mm/min., %	527		D-638	1-3	
Módulo a flexión <sup>(3)</sup> (flexión en 3 puntos), MPa	178		D-790/1	3600	
Resistencia a flexión <sup>(3)</sup> (flexión en 3 puntos), MPa	178		D-790/1	90	
<b>Térmicas</b>					
Punto de reblandecimiento Vicat	(120 °C/h, 1 kg), °C	306A		D-1525/B	107
	(50 °C/h, 5 kg), °C	306B	53460/B50		100
Distorsión térmica, recocido	(120 °C/h, 1,82 MPa), °C	75A		648	98
	(120 °C/h, 0,46 MPa), °C	75B		648	100
<b>Genéricas</b>					
Coefficiente de dilatación térmica lineal, 1/K		53752			8E-05
Conductividad térmica, W/mK		52612			0,17
Dureza Rockwell, escala R	2039/2		D-785-B		105,0
Dureza de indentación de bola, MPa	2039	53456			150,0
Constante dieléctrica (1 MHz)			D-150		2,5
Factor de disipación (1 MHz)			D-150		6E-05
Resistencia dieléctrica, kV/mm		53481			135

<sup>(1)</sup> Propiedades típicas. No deben considerarse como límites de especificación.

<sup>(2)</sup> Probetas moldeadas por compresión

<sup>(3)</sup> Probetas moldeadas por inyección

#### Información Regulatoria

STYRON 686E debe cumplir las regulaciones sobre contacto con alimentos de la EU y sus estados miembros, así como las de la FDA estadounidense. Es responsabilidad de los fabricantes de los artículos que están en contacto con alimentos y de los envasadores industriales de alimentos, asegurarse de que los artículos, en el uso al que se destinan, cumplen los requisitos de migración impuestos. Para obtener información más detallada, consulte las regulaciones apropiadas. Puede obtener cartas de cumplimiento a través de su representante de ventas de Dow.