

ANÁLISIS INTERFACIAL EN EL DESARROLLO DE MEZCLAS POLIMÉRICAS MULTICOMPONENTES: APROXIMACIÓN TEÓRICA

Mauricio Vásquez R.^{1*}, Mónica Álvarez Láinez¹

1: Estudiante de doctorado en ingeniería. Grupo de Investigación en Materiales de Ingeniería. Universidad EAFIT. Medellín, Colombia

1: Profesor titular. Grupo de Investigación en Materiales de Ingeniería. Universidad EAFIT. Medellín, Colombia

* Contacto: mvasqu27@eafit.edu.co

RESUMEN

En este trabajo se presentará una metodología para estudiar mezclas poliméricas multicomponentes, especialmente la relación entre los componentes de la mezcla en sus regiones interfaciales. Lo anterior debido al interés que despierta el conocimiento y control de la interacción entre los polímeros, que permitiría luego predecir la morfología de fases, y por consiguiente, el tipo de propiedades de las mezclas obtenidas. Se abordarán modelos empleados en la predicción de la morfología de mezclas multicomponentes, que relacionan factores de medidas reológicas con los de morfología de fases. Dichos modelos son basados en el coeficiente de dispersión, o en la medida de la energía mínima necesaria para que una fase encapsule a otra. Todos ellos cuentan dentro de su planteamiento con valores de tensión interfacial entre las parejas de polímeros que componen la mezcla. Se han intentado obtener estos valores a partir de medidas experimentales, pero la alta viscosidad de algunos polímeros es una limitante para emplear algunos de ellos. Una forma de obtenerlos es a partir del ajuste de modelos teóricos, como el de Palierne, que es empleado en la medición de tensión interfacial para mezclas binarias. La comparación entre los resultados experimentales y los ajustes con los modelos, permitirán predecir el comportamiento de los polímeros dentro de la mezcla en su estado fundido, para controlar la morfología de fases y por ende, las propiedades que se desean obtener de las mezclas al final del proceso.

Palabras Clave: *Mezclas multicomponentes, Morfología de fases, Tensión interfacial, Modelo de Palierne, Modelo de Coeficientes de Dispersión*

ABSTRACT

This paper shows a methodology to study multicomponent polymer blends, especially the relationship between the components of the blend at their interfacial regions. This is due to the interest in knowing and controlling the interaction between the polymers, which lead to predict the phase morphology and then the final properties of the blends. Theoretical models that allow predicting the morphology of multicomponent blends and hence their properties will be used, these models relate rheological measurement with phase morphology. The models are based on the scattering coefficient or the minimum free energy required for one phase to encapsulate another. All the models include interfacial tension values between pairs of polymers in the blend. These values might be determined from experimental measurements, but the high viscosity of

some polymers is a limitation to use some of them. One way to obtain these values is based on theoretical models settings, such as the Palierne model, which is used to measure interfacial tension for binary mixtures. The comparison between the experimental results and the settings with the models to predict the behavior of the polymers in the blends in its molten state will allow controlling the phase morphology and therefore the properties that are desired at the end of the blending process.

Keywords: *Multicomponent blends, Phase morphology, Interfacial tension, Palierne model, Dispersion coefficient model*

1 INTRODUCCIÓN

Las mezclas entre polímeros se hacen con el objetivo de obtener nuevos materiales con propiedades superiores a las de sus componentes individuales. Estas surgieron cuando se descubrió que los procesos de síntesis conocidos no eran suficientes para producir nuevos materiales poliméricos con altos requerimientos ingenieriles [1-3]. El desafío en las mezclas de polímeros está relacionado con el fenómeno de inmiscibilidad entre los componentes de la mezcla, pues si no se controla, puede presentarse desprendimiento entre las fases y un posterior detrimento en las propiedades del material. Para controlar este fenómeno en mezclas binarias, se usan agentes compatibilizantes que facilitan la unión en la región de la interfase de los componentes de la mezcla [4-7]. Pero esta estrategia no es tan fácil de extrapolar cuando se trabaja con más de dos componentes, debido a la cantidad de interfases que se forman.

El estudio de mezclas de polímeros se ha enfocado mayormente en las mezclas binarias. Solo hace un par de décadas se empezaron a invertir mayores esfuerzos en el estudio de mezclas ternarias y multicomponentes [8-14], lo que ha permitido obtener morfologías diferentes a las logradas con mezclas binarias. Cuando se mezclan dos polímeros inmiscibles, normalmente se obtienen sistemas compuestos por dos fases, matriz/fase dispersa [6, 7], en donde la fase dispersa puede presentarse en forma de esferas (gotas), fibras, láminas, gotas compuestas, o en forma de fases co-continuas [3]. Pero cuando se involucran más de dos componentes, la morfología de fases de la mezcla varía, así como las propiedades de las mismas, Figura 1 [4, 6, 7].

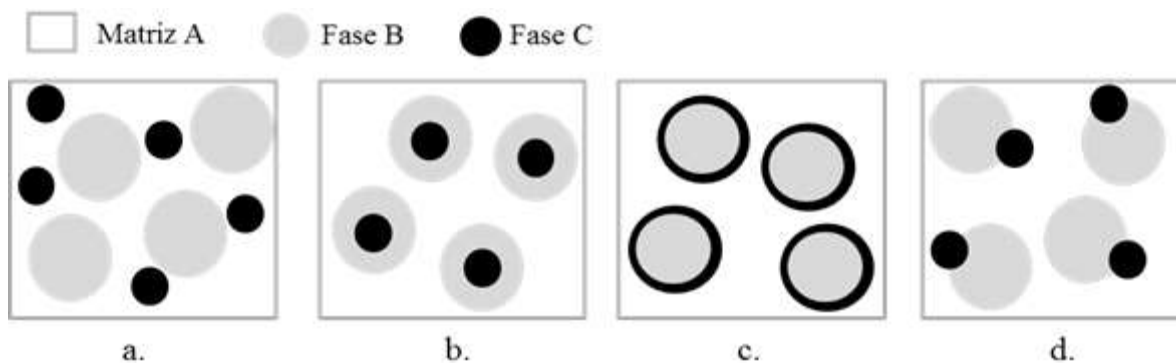


Figura 1. Morfologías de fase más comunes en mezclas ternarias. a. Fases B y C separadas; b. Fase B encapsulando a la fase C; c. Fase C encapsulando a la fase B; y d. Fases B y C apiladas.

El tipo de morfología depende de factores como: naturaleza de los materiales, composición, tensión interfacial, relación de viscosidades, parámetros del procesamiento, entre otros; y es de suma importancia controlarlos, pues de estos dependen las propiedades finales de la mezcla.

Desde que surgió el estudio de mezclas, se han invertido grandes esfuerzos en la evaluación y comprensión de la interacción en la interfase de los componentes. Se han planteado modelos para mezclas binarias que permiten predecir la forma en la que los polímeros interactúan entre ellos. Esto último se ha logrado principalmente, a partir de la medición de los valores de tensión interfacial. El planteamiento de modelos de predicción para mezclas multicomponentes es un tema de estudio en la actualidad, en el que aún quedan incógnitas por resolver. Por esta razón, en este trabajo se expondrá la estrategia de evaluación de la interacción en las regiones interfaciales entre polímeros durante el desarrollo de mezclas con más de dos componentes. En principio se hará un abordaje teórico, en el cual se pretende predecir la morfología de mezclas multicomponentes a partir de modelos de predicción de morfología de fases y de valores de tensión interfacial, estudiados anteriormente en mezclas binarias. Posteriormente se procederá a la comparación con resultados experimentales.

2 INTERACCIÓN INTERFACIAL EN MEZCLAS MULTICOMPONENTES

La tensión interfacial de una pareja de polímeros γ_{ij} , puede obtenerse a partir de medidas experimentales (gota pendiente, ruptura de hilo – *breaking thread*, entre otros) [4]; o por aproximaciones teóricas (Modelo de Palierne, modelo de estados correspondientes, ecuación media armónica, entre otros) [5-7]. Aunque las técnicas experimentales presentan ciertas limitaciones, relacionadas con las altas viscosidades de algunos polímeros. Valera y colaboradores, muestran en su trabajo cómo determinar experimentalmente el valor de tensión interfacial en mezclas de PMMA/PP/PS, donde la matriz era PMMA. La alta viscosidad asociada a la matriz no permitió establecer con éxito el valor experimental de tensión interfacial entre los polímeros, el cual sí se logró mediante el ajuste de modelos teóricos [4]. En general, todos los modelos planteados para la predicción de la morfología en mezclas de polímeros tienen dentro de sus expresiones el valor de tensión interfacial. En este trabajo se realizará el análisis interfacial entre los componentes de la mezcla mediante el modelo teórico de Palierne, con el cual se intentará predecir el comportamiento interfacial de mezclas binarias a partir de la medición de propiedades reológicas y del estudio de la morfología de fases. Este modelo parte del supuesto que las mezclas de polímeros pueden ser tratadas como emulsiones [15, 16]; y considera parámetros como: viscoelasticidad de las fases, distribución de la fase dispersa en la matriz y valores de tensión interfacial entre los componentes de la mezcla, Ecuación (1).

$$G_B^*(\omega) = \frac{1 + 3 \sum_i \varphi_i H_i^*(\omega)}{1 - 2 \sum_i \varphi_i H_i^*(\omega)} G_M^*(\omega) \quad (1)$$

Donde $H_i^*(\omega)$ está dado por:

$$H_i^*(\omega) = \frac{4 \left(\frac{\gamma}{R_v}\right) [2G_M^*(\omega) + 5G_i^*(\omega)] + [G_i^*(\omega) - G_M^*(\omega)][16G_M^*(\omega) + 19G_i^*(\omega)]}{40 \left(\frac{\gamma}{R_v}\right) [G_M^*(\omega) + G_i^*(\omega)] + [2G_i^*(\omega) - 3G_M^*(\omega)][16G_M^*(\omega) + 19G_i^*(\omega)]}$$

Los valores de G_B^* , G_M^* , G_i^* corresponden a los módulos dinámicos complejos de la mezcla, la matriz y la fase dispersa, respectivamente. El término γ hace referencia a la tensión interfacial de la mezcla binaria, mientras que φ_i es la fracción en volumen de la fase dispersa. El valor de R_v es el radio volumen promedio de las partículas de la fase dispersa, y se determina mediante la Ecuación (2):

$$R_v = \frac{\sum_i (R_i \varphi_i)}{\sum_i \varphi_i} \quad (2)$$

Donde R_i es el radio promedio de las partículas dentro de la fase dispersa.

Pero debido a que el modelo de Palierne no está planteado para ser extendido al comportamiento interfacial en mezclas multicomponentes, se desarrollaron otros modelos en el intento por predecir la morfología en este tipo de mezclas. Los modelos más conocidos son: Modelo de Coeficientes de Dispersión, Hobbs et al. [10]; Modelo de Mínima Energía Libre, Guo et al. [8]; y Modelo Dinámico de Energía Interfacial, Reignier et al. [9].

2.1 Modelo de coeficientes de dispersión

A finales de los 80's, cuando recién comenzaba el estudio de mezclas ternarias, Hobbs y colaboradores propusieron el Modelo de Coeficientes de Dispersión [4-7]. Si se supone una mezcla entre tres polímeros, tal como la que se muestra en la Figura 1; donde A es la matriz, y B y C son las fases dispersas; y se toma el caso donde la fase B es encapsulada por la fase C (Figura 1c), el modelo de coeficientes de dispersión se puede escribir como la Ecuación (3):

$$\lambda_{CB} = \gamma_{BA} - \gamma_{CA} - \gamma_{BC} \quad (3)$$

Donde λ_{ij} sería el coeficiente de dispersión de la fase i sobre la fase j ; y γ_{ij} la tensión interfacial entre los componentes i y j . Este modelo relaciona los valores de las tensiones interfaciales entre las parejas de los polímeros, y permite predecir el comportamiento de los mismos dentro de la mezcla en su estado fundido, facilitando entonces el control de la morfología de fases obtenida al final del proceso de mezclado. Así, retomando el ejemplo de la Figura 1c, para que la fase C pueda encapsular a B, el valor de λ_{CB} debe ser positivo. Si es negativo, B y C tenderán a formar fases separadas dentro de la matriz A, como se muestra en la Figura 1a.

2.2 Modelo de mínima energía libre

En este modelo se relacionan las áreas de las regiones interfaciales entre los componentes de la mezcla, con los valores de tensión interfacial, Ecuación (4) [4-7]:

$$G = \sum_i n_i \mu_i + \sum_{i \neq j} A_i \gamma_{ij} \quad (4)$$

Donde se tiene que: G es la energía libre; μ_i y n_i son el potencial químico y el número de moles de la especie i , respectivamente; y A_{ij} y γ_{ij} son el área interfacial y la tensión interfacial entre los componentes i y j , respectivamente.

Para el análisis morfológico a partir de este modelo se considera solo el segundo término, pues el primero es igual para todos los tipos de morfologías [4]. Para el caso en el que la fase B es encapsulada por C Figura 1c, el modelo queda de la forma:

$$\left(\sum_{i \neq j} A_i \gamma_{ij} \right)_{C/B} = (4\pi)^{1/3} [n_B^{1/3} x^{2/3} \gamma_{BC} + n_C^{1/3} (1-x)^{2/3} \gamma_{AC}] (3V_C)^{2/3} \quad (5)$$

Donde $x = V_B/V_C$, siendo V_i la fracción en volumen de la fase i ; n_B y n_C son el número de partículas de B y C, respectivamente; y γ_{ij} es la tensión interfacial entre los componentes i y j .

Este modelo se planteó bajo la base de que *todas las superficies tienden a minimizar su energía libre*. De esta forma, el menor valor de energía libre corresponde a la estructura de fases del sistema multicomponente más estable.

2.3 Modelo dinámico de energía interfacial

Más adelante, Reignier y Favis [9] propusieron un modelo que considera el efecto de la velocidad del flujo en el proceso de mezclado, sobre los valores de tensión interfacial entre los diferentes componentes de la mezcla. Este modelo fue basado en el postulado de Vanoene, que dice: “Cuando la elasticidad en estado fundido de la matriz es mayor que la de la fase dispersa, ésta última disminuirá con el aumento en la velocidad de cizalladura” [17]. De esta forma, para el caso en el que la fase B es encapsulada por C, la transformación del modelo de mínima energía libre queda de la forma:

$$\left(\sum_{i \neq j} A_i \gamma_{ij} \right)_{C/B} = 4\pi R_e^2 \left[\gamma_{CA} + \frac{R_e}{6} (N_{1,C} - N_{1,A}) \right] + 4\pi R_i^2 \left[\gamma_{BC} + \frac{R_e}{6} (N_{1,B} - N_{1,C}) \right] \quad (6)$$

Donde $N_{1,i}$ hace referencia al primer esfuerzo normal de cada fase; y R_e y R_i son los radios externos e internos en morfologías de tipo *gotas compuestas* (Figura 1b y Figura 1c). De igual manera, el menor valor de energía libre corresponderá a la morfología más estable, y por consiguiente será la morfología que la mezcla mostrará después del proceso de mezclado.

3 CONCLUSIONES

El modelo de Coeficientes de Dispersión, a comparación de los otros mencionados en este trabajo, es el que mayor aproximación permite en la predicción de morfologías de fases. Por esta razón,

será empleado en este estudio de mezclas poliméricas multicomponentes de polímeros de alta ingeniería.

Esta revisión permitió establecer una metodología de trabajo, que constará en la estimación de los valores de tensión interfacial a partir del postulado de Palierne, ya que a diferencia de las medidas experimentales, este no presenta la limitante relacionada con las altas viscosidades de los polímeros en estado fundido. El modelo de Palierne será empleado en la determinación de la tensión interfacial entre parejas de polímeros, pero requiere ser alimentado por dos parámetros fundamentales: el módulo dinámico complejo de los componentes individuales. El primero será obtenido a partir de medidas reológicas, mientras que el radio de las partículas dispersas se determinará mediante análisis de imágenes SEM de la morfología de las mezclas. Con estos datos se procederá a realizar un proceso de iteración con la herramienta de programación Matlab, para obtener el valor de la relación $\frac{\gamma}{R_v}$, mostrada en la Ecuación (1), considerando la naturaleza viscoelástica de los polímeros, y que además, las mezclas se comportan como emulsiones. Con relación a la estimación de los parámetros morfológicos (radios de partículas R_v y R_i), se trabajará en conjunto con dos programas en el tratamiento y análisis de imagen de la morfología de mezclas: Image J y Matlab. La colaboración entre estas dos herramientas permitirá estimar con mayor precisión los valores de los radios de las fases dispersas, además del desarrollo de un programa para análisis de diferentes imágenes de morfologías obtenidas para varios tipos de mezclas. A partir del valor del radio en volumen se puede obtener el valor de la tensión interfacial para cada pareja de polímeros, y predecir de esta forma, la morfología de fases de mezclas poliméricas multicomponentes empleando el modelo de Coeficientes de Dispersión.

4 REFERENCIAS

1. Ryan, A.J., "Polymer science: Designer polymer blends". Nature Materials, **1**(1): p. 8-10, 2002.
2. Utracki, L.A., "Polymer blends handbook". Vol. 1. 2002: Kluwer Academic Pub.
3. Harrats, C., S. Thomas, and G. Groeninckx, "Micro-and nanostructured multiphase polymer blend systems: phase morphology and interfaces". 2005: CRC.
4. Valera, T.S., A.T. Morita, and N.R. Demarquette, "Study of morphologies of PMMA/PP/PS ternary blends". Macromolecules **39**(7): p. 2663-2675, 2006.
5. de Freitas, C.A., et al. "Morphology of compatibilized ternary blends". Wiley Online Library. 2007.
6. Shokoohi, S. and A. Arefazar, "A review on ternary immiscible polymer blends: morphology and effective parameters". Polymers for Advanced Technologies, **20**(5): p. 433-447, 2009.
7. Lan-Peng, L., B. Yin, and M.B. Yang, "Morphology prediction and the effect of core-shell structure on the rheological behavior of PP/EPDM/HDPE ternary blends". 2011.

8. Guo, H., et al., "Prediction and manipulation of the phase morphologies of multiphase polymer blends: 1. Ternary systems". *Polymer***38**(4): p. 785-794, 1997.
9. Reignier, J., B.D. Favis, and M.-C. Heuzey, "Factors influencing encapsulation behavior in composite droplet-type polymer blends". *Polymer***44**(1): p. 49-59, 2003.
10. Hobbs, S., M. Dekkers, and V. Watkins, "Effect of interfacial forces on polymer blend morphologies". *Polymer* **29**(9): p. 1598-1602, 1988.
11. Wang, D., et al., "*Compatibilization and morphology development of immiscible ternary polymer blends*". *Polymer* **52**(1): p. 191-200, 2011.
12. Pernot, H. and M. Baumert, "*Design and properties of co-continuous nanostructured polymers by reactive blending*". *Nature Materials* **1**(1): p. 54-58, 2002.
13. Scott, C.E. and C.W. Macosko, "*Processing and morphology of polystyrene/ethylene-propylene rubber reactive and nonreactive blends*". *Polymer Engineering & Science* **35**(24): p. 1938-1948, 1995.
14. Søndergaard, K. and J. Lyngaae-Jørgensen, "*Coalescence in an interface-modified polymer blend as studied by light scattering measurements*". *Polymer* **37**(3): p. 509-517, 1996.
15. Palierne, J., "*Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension*". *Rheologica acta* **29**(3): p. 204-214, 1990.
16. Jacobs, U., et al., "*Analysis of Palierne's emulsion model in the case of viscoelastic interfacial properties*". *Journal of Rheology*, **43**(6): p. 1495-1509, 1999.
17. Vanoene, H., "*Modes of dispersion of viscoelastic fluids in flow*". *Journal of Colloid and Interface Science*, **40**(3): p. 448-467, 1972.