

## CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE MEZCLAS ESPUMADAS DE POLIPROPILENO/POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD PREPARADAS POR EXTRUSIÓN

C. Zepeda Sahagún, I. Ceja Andrade, D. Rodrigue<sup>(b)</sup>. y R. González Núñez <sup>(a)\*</sup>

<sup>(a)</sup>*Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara,  
Blvd. Gral. Marcelino García Barragán # 1451, Guadalajara, Jalisco, CP 44430, México.*

<sup>(b)</sup>*Departamento de Ingeniería Química y CERSIM.  
Université Laval, Québec City, PQ, G1K 7P4, Canadá.  
Tel. (01) 33-36-50-34-01 ext.20. Fax. (01) 33-36-50-17-93.  
E-Mail. [rubenglz@cencar.udg.mx](mailto:rubenglz@cencar.udg.mx).*

**Abstract-** Espumados de mezclas de polipropileno (PP) y polietileno de alta densidad (PEAD) se prepararon en un extrusor mono-husillo. Se utilizó 0.5% en peso de azodicarbonamida (ACA) como agente espumante y 0.1% en peso de óxido de zinc (ZnO) como agente acelerador de la descomposición del ACA. También se añadió 10% en peso de Kraton D-1102 con respecto a la fase dispersa, esto se hizo para mejorar la compatibilidad entre los polímeros y la estabilidad de la morfología en las espumas. Las densidades de las mezclas espumadas fueron de 0.4 g/cm<sup>3</sup> aproximadamente para todas las mezclas espumadas. Una vez obtenidas las espumas de PP/PEAD se midió la morfología de las burbujas y se encontraron valores de 150 hasta 280 µm de diámetro. Además de analizar los tamaños de las burbujas, se analizaron los dominios de la fase dispersa y se encontró que las partículas de la fase dispersa fueron 100 veces menor a las burbujas. La forma de las partículas se modificó por el efecto de las burbujas.

### Introducción

La introducción de materiales espumados en la industria de los plásticos se hace con el objeto de reducir costos y aumentar las aplicaciones en la industria del embalaje, en el aislamiento y en general en materiales de bajo esfuerzo estructural [1, 2]. Recientemente las mezclas de polímeros se han utilizado para producir materiales celulares combinando las propiedades de cada polímero en la mezcla con su respectivo espumado. Los polímeros de PP y PE espumados han sido estudiados nivel morfológico, modificando temperatura de procesamiento y el contenido de la fase dispersa, además del tipo de agente espumante y la concentración [2-6]. En estos polímeros se ha relacionado el efecto de cristalinidad en la solubilidad y difusividad de los agentes espumantes y su relación con la estructura celular [3, 7-10]. Djoumaliisky et al.[4] estudiaron las mezclas de PP/PEBD y sus espumas en extrusión y encontraron que los espesores de la capa superficial decrecieron con el incremento del contenido de PEBD. Usando azodicarbonamida como agente espumante químico, ellos también encontraron que las propiedades reológicas de las mezclas afectan la estructura de las espumas. En algunos casos, el agente espumante tiene un efecto sobre la fase dispersa. Lee et al.[5] estudió las mezclas de PS/PEAD espumándolas en extrusión, usando CO<sub>2</sub> como el agente espumante y encontró que el tamaño de la fase dispersa decrece con la adición de CO<sub>2</sub>. El efecto plastificante (reducción de la viscosidad) del CO<sub>2</sub> en ambos polímeros es debido al cambio de la relación de viscosidad y a la reología de la mezcla. El efecto de la composición de la mezcla también es un factor importante a considerar. Rachtanapun et al.[8] encontraron que en las mezclas del 30/70 PP/PEAD tuvieron una morfología poco estable cuando se produjeron con un extrusor de doble husillo usando CO<sub>2</sub>

de grado comercial como agente espumante. Recientemente, Herrera Tejeda et al.[2] estudiaron espumas de PP/PEAD preparadas por extrusión usando azodicarbonamida como agente espumante. Ellos mostraron que las espumas de PP/PEAD tienen un tamaño promedio célula entre 130 y 300  $\mu\text{m}$  dependiendo de la composición de la mezcla, el tamaño mínimo de la célula obtenido fue en la mezcla de 50/50 de PP/PEAD. Esto debido a la fase dispersa que actuó como un sitio de nucleación produciendo espumas de tamaños más pequeños. La densidad encontrada para estas espumas fue de  $417 \text{ kg/m}^3$ . Es claro que existe una interacción entre el mezclado y el espumado y la relación del polímero y agente espumante utilizado, como también las condiciones de procesamiento. En este estudio el objetivo fue determinar los cambios en la morfología en función de la concentración de la fase dispersa y la adición de un agente compatibilizante, utilizando un agente espumante químico y un acelerador para asegurar la completa descomposición del agente espumante. Además se realizó un detallado análisis morfológico en tres dimensiones, determinando el tamaño de burbuja y fase dispersa.

### Sección Experimental

El PEAD (PADMEX 65050) de PEMEX (México) y el PP (Pro-Fax 6331) de INDELPRO del Grupo Petroquímica Alpek (México) fueron utilizados para realizar las mezclas de los polímeros. El agente espumante químico fue la azodicarbonamida (ACA) obtenida de Lancaster Síntesis Inc. En cada mezcla, el óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) de Electroquímica S.A. de C.V. fue adicionada para activar al agente espumante y reducir el tiempo de descomposición. Un compatibilizante, Kraton D1102 de KRATON POLYMERS U.S. LLC (Houston, Texas), también fue utilizado para cambiar la morfología, cuando se adicionó el 10% en peso de la fase dispersa. Las mezclas fueron hechas en un extrusor modelo Rheomix 254 el cual tiene una relación L/D de 27. El extrusor cuenta con un dado equipado de dimensiones rectangulares de 2.5 cm x 0.2 cm. Se procesó a 23 RPM, a un tiempo de residencia de 3 minutos y una relación de jalado de  $\text{DR}=1$ . Para cada mezcla (0, 10, 30, 50, 70, 90, 100% PP) el perfil de temperaturas fue de 169, 174, 175,  $161^\circ\text{C}$  de la alimentación hasta el dado. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 5400 LV para observar la superficie fracturada de las espumas que fueron hechas a diferentes magnificaciones para medir el tamaño de las burbujas y las dimensiones de la fase dispersa. Las micrografías a baja magnificación fueron obtenidas utilizando un stereomicroscopio Olympus MIC-D acoplado a una cámara digital. Un analizador de imágenes Image-Pro Plus 4.5 (Media Cybernetics) se usó para medir las deformaciones en las micrografías de las estructuras de las espumas. De las micrografías, se analizaron las 3 dimensiones tomando cortes longitudinal y transversal de todas las composiciones de PP/PEAD.

### Resultados y Discusión

Primeramente, en la Tabla 1 se presentan las densidades de las espumas donde no se observó casi ninguna variación con el contenido de PP aunque ambos polímeros tienen diferentes densidades:  $\rho_{\text{PP}} = 900 \text{ kg/m}^3$  y  $\rho_{\text{HDPE}} = 966 \text{ kg/m}^3$  [2]. Por otro lado, se obtuvo una pequeña diferencia entre el promedio de las densidades con ( $0.43 \text{ g/cm}^3$ ) y sin ( $0.40 \text{ g/cm}^3$ ) Kraton. Esta pequeña reducción en la densidad puede relacionarse con el efecto que la fase dispersa que actúa como un agente de nucleación para las espumas. La Tabla 2

claramente muestra que la deformación ocurre en la dirección del flujo (L). Esta elongación es relacionada con el deslizamiento del flujo ocurrido entre las células crecidas en el polímero fundido. Deformaciones más pequeñas fueron observadas con la adición del Kraton principalmente porque el Kraton ayudó a estabilizar la mezcla debido a la producción de partículas más pequeñas de la fase dispersa. Adicionando el Kraton reduce el tamaño de la fase dispersa (alrededor de 2-5  $\mu\text{m}$ ) generando una gran cantidad de partículas (de volumen más pequeño), así reforzando la probabilidad de nucleación. Al aumentar los sitios de nucleación el gas se disuelve más rápido en el polímero fundido y reduce la posibilidad de la pérdida de gas a la atmósfera, de esta manera el espumado es más eficiente. Este cambio en la nucleación modifica la morfología de las espumas. La Figura 1 muestra una morfología característica de las espumas en la dirección longitudinal, con y sin Kraton. Se encontró que todas las espumas tienen una estructura cerrada debido a la baja concentración del agente espumante utilizado. De la Figura 1 esta claro que los tamaños de las células y la distribución son fuertemente función del contenido de PP. Además, la adición del Kraton no modifica la morfología de la espuma excepto cuando la concentración de la fase dispersa es baja (10 y 90% PP) lo cual se relaciona al efecto de una nucleación heterogénea. Como se presentó en la Tabla 1, la caracterización en 3 dimensiones de las células (L, B y C) dan dimensiones en el rango de 100-300  $\mu\text{m}$ , similar a los reportados por Herrera Tejeda et al.[2]. En la Figura 2 se observan deformaciones de la fase dispersa sobre la expansión de las espumas. Estas deformaciones fueron provocadas por el flujo de extrusión y al crecimiento y difusión del gas generando por las burbujas durante el procesamiento.

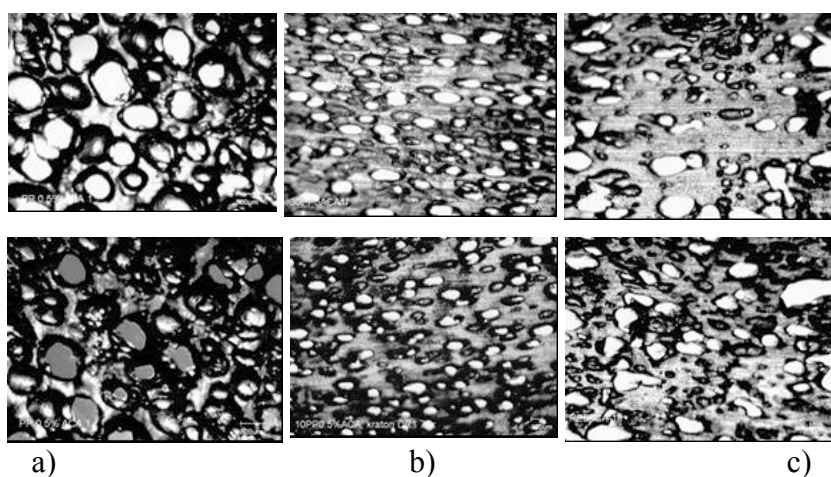
**Tabla 1.** Dimensiones de células y densidad de las espumas de PP/PEAD.

	sin Kraton			con Kraton			Densidad	
PP	L	B	C	L	B	C	con Kraton	sin Kraton
(%)	( $\mu\text{m}$ )	( $\mu\text{m}$ )	( $\mu\text{m}$ )	( $\mu\text{m}$ )	( $\mu\text{m}$ )	( $\mu\text{m}$ )	( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
0	272 $\pm$ 33	244 $\pm$ 20	241 $\pm$ 23	165 $\pm$ 32	132 $\pm$ 24	105 $\pm$ 20	0.43	0.43
10	192 $\pm$ 83	188 $\pm$ 70	175 $\pm$ 48	103 $\pm$ 27	76 $\pm$ 16	75 $\pm$ 8	0.40	0.43
30	164 $\pm$ 47	129 $\pm$ 25	72 $\pm$ 13	146 $\pm$ 52	106 $\pm$ 33	110 $\pm$ 30	0.42	0.43
50	158 $\pm$ 62	142 $\pm$ 34	91 $\pm$ 28	195 $\pm$ 64	141 $\pm$ 45	82 $\pm$ 16	0.44	0.45
70	159 $\pm$ 40	117 $\pm$ 23	88 $\pm$ 14	163 $\pm$ 55	97 $\pm$ 24	85 $\pm$ 11	0.39	0.44
90	244 $\pm$ 79	139 $\pm$ 58	134 $\pm$ 24	165 $\pm$ 33	99 $\pm$ 23	86 $\pm$ 13	0.39	0.45
100	257 $\pm$ 54	143 $\pm$ 41	241 $\pm$ 95	254 $\pm$ 51	133 $\pm$ 41	241 $\pm$ 90	0.37	0.41

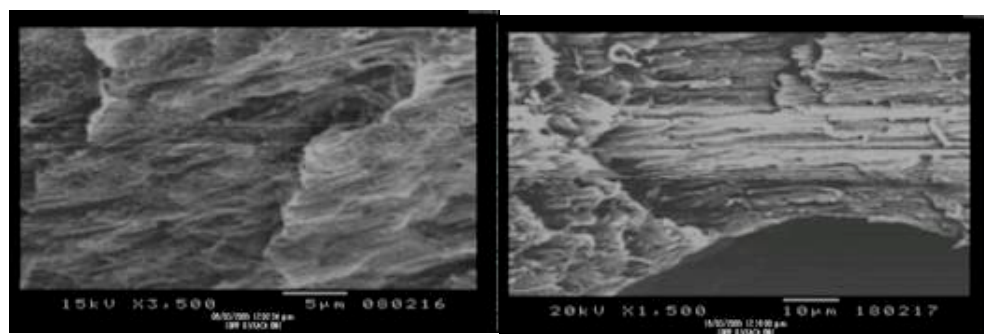
**Tabla 2.** Dimensiones de la fase dispersa en espumas de PP/PEAD.

	sin Kraton			con Kraton		
PP	L	B	C	L	B	C
(%)	( $\mu\text{m}$ )	( $\mu\text{m}$ )	( $\mu\text{m}$ )	( $\mu\text{m}$ )	( $\mu\text{m}$ )	( $\mu\text{m}$ )
10	$4.3 \pm 1.0$	$2.3 \pm 0.6$	$2.2 \pm 0.2$	$3.0 \pm 1.0$	$1.5 \pm 0.3$	$1.5 \pm 0.3$
30	$4.2 \pm 0.9$	$2.5 \pm 0.2$	$2.2 \pm 0.3$	$3.4 \pm 0.9$	$1.6 \pm 0.3$	$1.6 \pm 0.2$
50	$6.6 \pm 2.0$	$2.4 \pm 0.4$	$2.4 \pm 0.3$	$5.2 \pm 1.5$	$1.8 \pm 0.4$	$1.8 \pm 0.3$
70	$5.8 \pm 1.0$	$2.2 \pm 0.2$	$2.2 \pm 0.1$	$2.2 \pm 0.9$	$0.9 \pm 0.2$	$0.9 \pm 0.1$
90	$3.3 \pm 0.5$	$2.3 \pm 0.4$	$2.2 \pm 0.3$	$1.6 \pm 0.5$	$1.0 \pm 0.1$	$1.0 \pm 0.1$

## Figuras



**Figura 1.** Micrografías en la dirección longitudinal (L) de las mezclas espumadas con (fila inferior) y sin (fila superior) Kraton a una magnificación de 57X: a) 100, b) 30 y c) 0% PP.



**Figura 2.** Mezcla espumada del 10% PP sin Kraton en la dirección longitudinal.

## Conclusiones

Para obtener una mejor comprensión del comportamiento de las espumas de mezclas de polímero, es necesario un cuidadoso control no únicamente de la composición de la mezcla, sino también de las condiciones de procesamiento. En general, incrementando el contenido

de la fase dispersa aumenta las dimensiones de la fase dispersa pero se reduce el tamaño de las burbujas. El efecto de la adición del compatibilizante consiste en disminuir las dimensiones de la fase dispersa, lo cual provee de un gran aumento de superficie disponible para una nucleación heterogénea. El efecto final es reducir los tamaños de las burbujas, especialmente para contenidos de fase dispersa bajos. Como el aumento de los sitios de nucleación incrementa con el contenido de la fase dispersa, el agente espumante es consumido rápidamente y el aumento de la velocidad de nucleación son difíciles de alcanzar. Finalmente, se observó que, aunque no fueron aplicados esfuerzos o tensiones microscópicos sobre la expansión de las espumas, las partículas de la fase dispersa sufrieron deformaciones. Esto se originó por el flujo complejo y la interacción entre las fases durante la expansión de las espumas.

## Referencias

1. R.P. Juntunen, V. Kumar and J.E. Weller, *J. Vinyl Add. Tech.*, **2000**, 6(2), 93.
2. E. Herrera Tejeda, C.Zepeda Sahagún, R.González-Núñez, Denis Rodrigue, *Journal of Cellular Plastics*, **2005**, 41(5), 417.
3. S. Doroudiani, C.B. Park, and M.T. Kortschot, *Polym. Eng. Sci.*, 1998, 38(7), 1205.
4. S.Djournaliisky, D. Christova, I. Vaylo Petrov, N. Touleshkov, E. Nedkov, *Macromol. Symp.* 2002, 181, 493.
5. M. Lee and C. Tzoganakis, *Adv. Polym. Tech.*, 200, 19(4), 300.
6. M. Lee, C. Tzoganakis, and C.B. Park, *Polym. Eng. Sci.*, 1998, 38(7), 1112.
7. P. Spitael and C.W. Macosko, *Polym. Eng. Sci.*, 2004, 44(11), 2090.
8. P. Rachtanapun, S.E.M. Selke, and L.M. Matuana, *Polym. Eng. Sci.*, 2004, 44(8), 1551.
9. P. Rachtanapun, S.E.M. Selke, and L.M. Matuana, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, 93(1), 364.
10. X. Chen, M.C. Heuzey, and P.J. Carreau, *Polym. Eng. Sci.*, 2004, 44(11), 2158.