

## Investigación

# Diagrama de fases de pseudo mezclas binarias de poli(etileno)-poli(propileno)

Alfredo Calvimontes y Joaquín Palacios\*

Laboratorio de Fisicoquímica de Macromoléculas, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México 04510, D.F.

Recibido el 28 de septiembre del 2000; aceptado el 18 de octubre del 2000

**Resumen.** Durante las décadas recientes el uso de los materiales poliméricos ha crecido de manera espectacular. El uso de los plásticos abarca a las más importantes industrias tales como: la farmacéutica, la de comunicaciones así como el área de la computación, al mismo tiempo la búsqueda de nuevos materiales ha favorecido el desarrollo de copolímeros así como también la exploración en el campo de las mezclas de polímeros. En este trabajo se describen las diferentes áreas del diagrama de fases para la mezcla HDPE-PP. El objetivo de este artículo es el localizar las ventanas de compatibilidad en el intervalo completo de las composiciones como una función de la temperatura. Se usó el modelo de Scott-Tompa, y se consideraron los cambios de volumen observados experimentalmente y que se dan al formar la mezcla. Se reportaron datos de la densidad, el análisis térmico DSC y de termomicroscopía, estos valores se comparan con los valores obtenidos mediante la teoría.

**Palabras clave:** Diagramas de fase, análisis térmico, modelo Scott-Tompa.

**Abstract.** During the latest decades the use of polymeric materials has grown in a spectacular manner. The polymer field embraces the most important industrial areas like: the pharmaceutical, the communications and the computers. At the same time the search for new materials has favored the development of copolymers as well as to the exploration of new ways in the field of the polymer blends. In this work we describe the regions of the phase diagram for the blend HDPE-PP. The main aim of this article is to locate compatibility windows in the complete range of composition as a function of the temperature. We use the Scott-Tompa model, the volume changes observed as result of the blend formations were considered, density, thermomicroscopy and the thermal analysis DSC data were collected and compared with the theoretical model.

**Keywords:** Phase diagrams, thermal analysis, Scott-Tompa model.

## Introducción

Durante las décadas recientes el empleo de los materiales poliméricos se ha extendido ampliamente pues abarca actualmente a las más importantes industrias entre las que podemos citar: la farmacéutica, la de las comunicaciones así como también al área de la computación, son ejemplos típicos, al mismo tiempo la búsqueda de nuevos materiales a conducido al desarrollo de los copolímeros así como a explorar nuevas opciones con base en mezclas de polímeros.

Sabemos que las mezclas de macromoléculas son el resultado de la combinación física de dos o más macromoléculas. En nuestro estudio se seleccionó al poli(etileno) de alta densidad HDPE y al poli(propileno) PP, como nuestros materiales objeto de estudio.

Este sistema puede ser compatible o no serlo dependiendo de las condiciones de temperatura, presión, peso molecular de los componentes así como de la composición del sistema pero fundamentalmente la miscibilidad o compatibilidad del sistema se debe a las interacciones fisicoquímicas entre los componentes de la mezcla.

La teoría termodinámica aplicada a las mezclas de polímeros logra predecir hasta cierto punto la estabilidad de sistemas como estos. La aplicación de los modelos propuestos originalmente para describir a los sistemas polímero-disolvente, fue posteriormente extendida a las mezclas de polímeros, como lo hace Paterson [1].

Hoy en día las mezclas de polímeros tienen múltiples aplicaciones ya que durante el procesamiento de los polímeros rara vez se utilizan materiales puros, parece muy clara la necesidad de investigaciones profundas sobre la termodinámica de las mezclas poliméricas así como el desarrollo de modelos matemáticos capaces de predecir con mayor precisión el comportamiento real

En el presente estudio se pretende predecir y describir las diferentes regiones del diagrama de fases del sistema HDPE-PP, con énfasis en la localización de las regiones de compatibilidad, para ello empleamos el modelo general de la red. Dentro del modelo de red se manejaron dos versiones: la desarrollada por Scott-Tompa [2,3] y una modificación a esta teoría, en cuyo desarrollo se considera el cambio de volumen durante el proceso de mezclado, como parte de la ecuación de estado de las mezclas poliméricas [4].

Sabemos que el HDPE y el PP tienen estructuras químicas y propiedades similares, sin embargo los dos polímeros son poco miscibles. Los términos miscibilidad y compatibilidad se emplean de acuerdo con los criterios termodinámicos, así el valor de  $DG_M = 0$ , o menor que cero, corresponde a un proceso espontáneo que puede presentar miscibilidad.

Se ha observado que la adición de una pequeña cantidad de PP a una muestra de HDPE mejora la transparencia del material sólido, por otro lado la adición de una pequeña cantidad de HDPE al PP mejora su desempeño al impacto, Teh y Rudin [5].

De acuerdo con los trabajos de P.H. Geil [6], los dos polímeros: HDPE, PP son semicristalinos y forman estructuras de lamela, sin embargo el PE cristaliza en la forma ortorrómbica con las dimensiones  $a = 7.417 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.945 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.547 \text{ \AA}$ , mientras que el PP puede cristalizar en dos formas: la a-monoclínica con las dimensiones  $a = 6.65 \text{ \AA}$ ,  $b = 20.96 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.50 \text{ \AA}$ ,  $b = 990 20'$ , además se puede presentar la forma b-hexagonal con  $a = 19.08 \text{ \AA}$   $c = 6.49 \text{ \AA}$ .

El HDPE funde en el intervalo de temperatura comprendido entre 110-140 °C, mientras que el a PP funde entre 160-170 °C y la forma b PP funde entre 140-150 °C. Zakin [7] estudió las mezclas HDPE-PP en un intervalo amplio de concentraciones, este sistema mostró la temperatura de transición vitrea Tg, del PP a -14 °C, la posición de la transición casi no cambia con la composición de las muestras.

Loos y Bonnet [8] estudiaron la mezcla HDPE-PP específicamente investigaron la cristalización de las mezclas por medio de microscopia electrónica, cuando la concentración de HDPE es baja, observaron la formación de islas del componente que esta en menor proporción, embebidas en una fase continua de PP. Noel y Carley [9] estudiaron la cristalización en dos fases de la mezcla HDPE-PP, la estructura esferulítica del PP se hace muy irregular al aumentar el contenido de HDPE.

Xiao-Qi Zhou [10] y sus colaboradores encontraron que las mezclas HDPE-PP sometidas a un enfriamiento lento presentan una resistencia a la tensión mejorada y la más baja elongación a la fractura.

Shanks R. A., J. Li, L. Yu [11] investigaron la morfología de las mezclas de PP con LLDPE se enfocaron hacia el efecto del tiempo y la temperatura de cristalización, cuando el PP cristaliza de una disolución homogénea se forman esferulitas de manera extendida y difusa además se puede ver una fase continua, la estructura co-continua resultó clara aunque el contenido de PP era solo de 20 % en peso.

Además de lo expresado antes, en este trabajo nos proponemos localizar en el diagrama de fases las regiones donde la compatibilidad de los componentes de la mezcla es mayor y por lo tanto con posibilidades de mejora significativa en algunas propiedades fisicoquímicas.

## Teoría

Aunque uno de los objetivos de este trabajo es bosquejar las áreas del diagrama de fases para el sistema HDPE-PP así como su comprobación experimental por medio de: calorimetría diferencial de barrido, termomicroscopía y densitometría, tanto las ecuaciones presentadas como sus algoritmos de aplicación pueden ser utilizados para la predicción de las propiedades fisicoquímicas y la construcción del diagrama de fases de cualquier mezcla binaria de polímeros.

Mediante las ecuaciones (1) a (4) tomadas del desarrollo de la Teoría de Scott-Tompa para mezclas de polímeros y la modificación a la misma, es posible modelar el comportamiento del volumen específico con la composición del sistema. Para este propósito se utilizó un programa de computo P-MC, Calvimontes [12].

$$V^e = \Delta G_e / P = V_{real} - V_{ideal} \quad (1)$$

$$V^M = \sum w_i V_i + \Delta V^M \quad (2)$$

$$DV^M = V^e \prod w_i \quad (3)$$

$$V^M = w_A V_A + w_B V_B + w_A w_B V^e \quad (4)$$

En las expresiones anteriores  $V^e$  representa al volumen en exceso,  $V^M$  es el volumen de la mezcla,  $\Delta G_e$  el cambio de la energía libre de Gibbs en exceso,  $w_i$  es la fracción en peso de cada uno de los componentes de la mezcla en estudio,  $V_i$  es el volumen específico de los componentes del sistema,  $DV^M$  es el cambio observado en el volumen después de la preparación de la de la mezcla, las otras literales tienen el significado acostumbrado.

Para el cálculo de las funciones termodinámicas se empleó el mismo programa, así se logró obtener valores de:  $DG^M$ ,  $DH^M$ ,  $TDS^M$  en función de la composición  $f_A$  para el sistema.

Fue posible calcular los valores de la función de interacción  $b$  y del parámetro de interacción  $c_{AB}$ , con base en las densidades de las mezclas, las cuales se determinaron experimentalmente, para esto se aplicaron las ecuaciones de la (5) a la (7) tomando los datos de volumen específico para cada composición.

$$c_{AB} = V_r b / RT \quad (5)$$

$$b = [RT [(V^M / V^I) - 1] P / (RT w_A w_B) - (F_A / x_A V_A^u) \ln F_A - (F_B / x_B V_B^u) \ln F_B] / f_A f_B \quad (6)$$

Para el caso de la teoría de Scott-Tompa modificada la ecuación (6) se escribe

$$b = [V^M - V^I] P / w_A w_B - [V^M - V^I + V_A V_B / f_A V_B f_B V_A] [RT [f_A / M_A V_A] \ln f_A + [f_B / M_B V_B] \ln f_B] / f_A f_B [V^M - V^I + V_A V_B / (f_A V_B + f_B V_A)] \quad (7)$$

La curva binodal se construye con pares de puntos que sean solución a distintas temperaturas del sistema de ecuaciones (8).

$$m_A u f_A = m_A u f_A \quad (8)$$

$$f_A + f_B = 1$$

Las mismas ecuaciones son válidas para el componente B.

Para la evaluación de la curva espinodal se debe encontrar para cada temperatura, las composiciones en las que la función de energía libre de Gibbs presenta un punto de inflexión. Analíticamente, los puntos de la curva espinodal cumplen la condición:

Se emplearon tres criterios de compatibilidad para estudiar el equilibrio de fases en el sistema HDPE-PP, se toma la función de energía libre de Gibbs para el análisis.

$$\nabla^2 \Delta G^M / \nabla^2 f_A = 0 \quad (9)$$

Las expresiones (10), (11) y (12) muestran la evolución del criterios de miscibilidad para el estudio de la estabilidad de las mezclas poliméricas.

$$\Delta G_M < 0 \quad (10)$$

$$\mathcal{F}^2(\Delta G_M)/\mathcal{F}^2 > 0 \quad (11)$$

$$\mathcal{F}^2(\Delta G_M)/\mathcal{F}^2 + (\mathcal{F}V/\mathcal{F}P)(\mathcal{F}^2 DG_M/\mathcal{F}F\mathcal{F}V)^2 > 0 \quad (12)$$

Se analizó la función de energía libre de mezcla de Gibbs, su primera y segunda derivadas así como el valor de la segunda derivada modificado por medio del segundo término de la expresión (12), de acuerdo con el desarrollo de Scott y Tompa.

Para la evaluación de la curva espinodal se deben encontrar para cada temperatura las composiciones en las cuales la energía libre de mezclado de Gibbs presenta un punto de inflexión o sea donde se observa un cambio en la concavidad de la curva energía libre de mezcla de Gibbs contra la composición en fracción volumen de uno de los componentes de la mezcla. Analíticamente los puntos de la curva espinodal cumplen la condición de que la segunda derivada de la energía libre de mezcla de Gibbs es igual a cero. La expresión de parámetro de interacción en el punto crítico permite conocer más sobre las curvas de equilibrio para nuestro sistema.

## Parte experimental

La preparación de las muestras se hizo por el método de fusión en un equipo mezclador Banbury a partir de los homopolímeros, los materiales de partida se secaron por 12 horas en estufa de vacío a una temperatura de 650 °C.

En nuestro estudio se emplearon muestras de HDPE y PP con las características que se presentan en la Tabla 1. Los pesos moleculares promedio en peso Mw se obtuvieron a partir de los índices de fluidez de los polímeros individuales.

Las densidades de las mezclas fueron medidas experimentalmente mediante la aplicación del método ASTM D 792-66, ASTM (199) para ello se utilizaron muestras pequeñas de las mezclas preparadas con anterioridad, así se procedió con los polímeros base.

Las temperaturas de fusión de los polímeros puros y de las mezclas se observaron mediante termomicroscopía en un aparato Kofler adaptado con luz polarizada y un termómetro graduado en décimas de grado con lo cual se alcanzó una buena precisión en la determinación de los puntos de fusión, de acuerdo con la calibración del aparato podemos reportar una variación de  $\pm 0.5$  °C.

**Tabla 2.** Variación de la densidad con la composición de las mezclas. Valores del parámetro  $c_{AB}$  y del parámetro  $b$ .

Composición % w HDPE	Densidad (g / cc)	Volúmen específico (cc / g)	$c_{AB} \cdot 10^3$	$b \cdot 10^3$ (Cal / cc)
0	0.8915	1.1217	F-H 1.3041	F-H 26.4144
20	0.8980	1.1136	S-T 0.9028	S-T 18.2859
40	0.9046	1.1055	S-TM 0.9010	S-TM 18.242492
60	0.9195	1.0875		
75	0.9402	1.0636		
85	0.9515	1.0510		
94	0.9589	1.0429		
100	0.9638	1.0376		

Las temperaturas de fusión así como las entalpías de fusión se determinaron también por medio de calorimetría diferencial de barrido en un instrumento Perkin Elmer modelo DSC 2, bajo las condiciones de operación siguientes: rapidez de calentamiento 100 °C/min, corriente de nitrógeno de alta pureza 1 mL/min. La calibración del aparato se hizo mediante el empleo de un estándares de indio y de otras sustancias orgánicas de alta pureza.

## Resultados y discusión

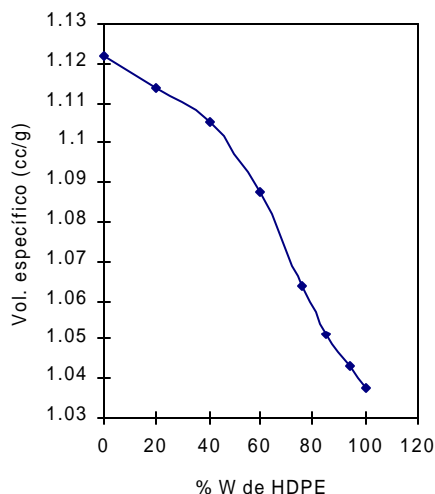
A partir de los modelos matemáticos para la energía libre de Gibbs fue posible calcular los valores de la función de interacción  $b$  y el parámetro de interacción  $c_{AB}$  para el sistema en estudio, se tomó como base la información experimental de los datos correspondientes a la densidad de las mezclas.

Las densidades de las mezclas se determinaron experimentalmente a 25 °C, para distintas composiciones aparecen ordenadas en la Tabla 2. Aplicando las ecuaciones (5), (6) y (7) a los datos de volumen específico de mezcla se determinaron los valores de  $c_{AB}$  y  $b$  para cada composición. El grupo de datos se empleó para probar los modelos termodinámicos de Scott-Tompa y su modificación. En la Tabla 2 se presentan los valores de  $b$  y  $c_{AB}$  promedio. La desviación estándar para  $b$  sirve como criterio de bondad de un modelo determinado.

Con base en los resultados de la Tabla 2 se realizó un trazo del volumen específico en función de la composición. La Fig. 1 muestra con círculos los datos experimentales del volumen específico de las mezclas HDPE-PP, como se puede ver a bajas y altas concentraciones de HDPE, el volumen

**Tabla 1.** Propiedades fisicoquímicas de los componentes de la mezcla.

Polímero	Propiedad				
	Peso molecular Mw *10-5 (g / gmol)	Densidad (g / cc)	Temperatura de fusión °C	Entalpía de fusión (J/g)	Cristalinidad %
HDPE	1.290	0.9638	136	166.5	57.4
PP	1.040	0.8915	165	49.6	28.75

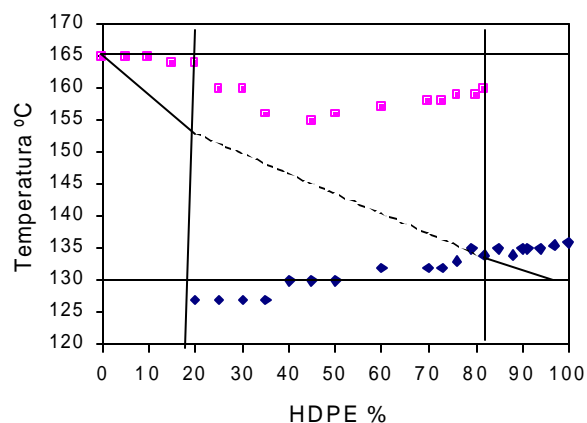


**Fig. 1.** Volumen específico de la mezcla HDPE-PP. Comparación del comportamiento ideal-real.

específico de las muestras prácticamente no se desvía del comportamiento ideal, la línea no continua presenta los valores calculados al aplicar el modelo de Scott-Tompa modificado. De acuerdo con los criterios termodinámicos un aumento en el volumen de la mezcla corresponde a una región de incompatibilidad con base en el criterio de compresibilidad.

En este punto es pertinente profundizar en el significado del término de compresibilidad dentro del criterio de la ecuación de estado, este término considera la influencia del volumen en exceso sobre la compatibilidad de la mezcla y parte del hecho de que cuando el sistema es compatible se produce por lo general una desviación negativa en la curva del volumen ideal de la mezcla, por tanto cuando el sistema es incompatible suele producirse mas bien un hinchamiento. El término de compresibilidad expresa entonces la desviación del volumen de la mezcla con respecto al comportamiento ideal.  $(\bar{V} / \bar{V}^0)_{T,P}$ , puede por consiguiente ser nulo o crecer en valores negativos a medida que la mezcla se hincha, en tal caso la función y disminuye detectando incompatibilidad en el sistema.

En la Tabla 3, se presentan las temperaturas de fusión de las mezclas y su variación con la composición. En el intervalo de 15 a 85 % de HDPE las muestras presentaron dos puntos de fusión muy bien definidos. Como se puede ver las mezclas con menos de 15 % o más de 85 % de HDPE presentan un solo punto de fusión que corresponde a un valor cercano al de los polímeros puros, pues como sabemos la temperatura de



**Fig. 2.** Mezclas HDPE-PP. Las líneas continuas fueron calculadas, teoría de Tompa. Datos experimentales obtenidos por termomicroscopía.

fusión disminuye por la presencia de un segundo componente que a bajas concentraciones actúa como una impureza.

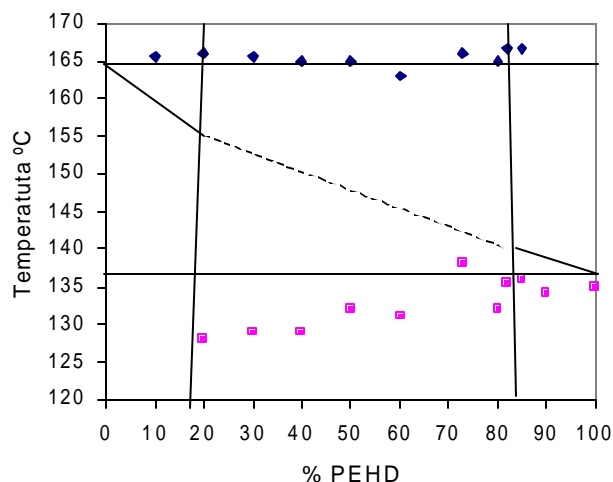
La atención que merece a la industria la formulación de nuevas mezclas poliméricas, se ve reflejada en los estudios que se realizan constantemente en este campo. Sin embargo y siendo esta práctica parte de la estrategia de muchas compañías que se mantienen a la vanguardia de la tecnología de materiales, no resulta fácil obtener información sobre estudios de sistemas específico

En las Figs. 2 y 3, se muestran los datos experimentales de temperaturas de fusión de las mezclas para varias composiciones. Los datos fueron obtenidos por termomicroscopía y calorimetría diferencial de barrido respectivamente. En las mismas Figuras las curvas continuas se trazaron de acuerdo con los valores calculados con las ecuaciones de la teoría de Scott y Tompa, son partes de la curva espinodal calculada con valores de temperatura y volúmenes específicos de las mezclas.

El diagrama de fases que se presenta en la Fig. 4 de este trabajo tiene aplicaciones teóricas y prácticas. Si se toman por ejemplo tres composiciones diferentes: A, B y C, de la mezcla HDPE-PP, la cual se preparó a 170 °C, se obtienen en primera instancia mezclas líquidas en dos fases. A medida que las mezclas se enfrían experimentarán cambios macroscópicos importantes.

La muestra A, 15 % HDPE a los 165 °C solidifica en una fase co-continua con presencia de las fases amorfas de los dos componentes, da como resultado una mezcla compatible apta para la aplicación pues presenta propiedades fisicoquímicas

**Tabla 3.** Temperaturas de fusión en °C, de las mezclas HDPE-PP.



**Fig. 3.** Mezclas de HDPE-PP. Líneas continuas de acuerdo con Scott-Tompa. Datos experimentales obtenidos por calorimetría diferencial.

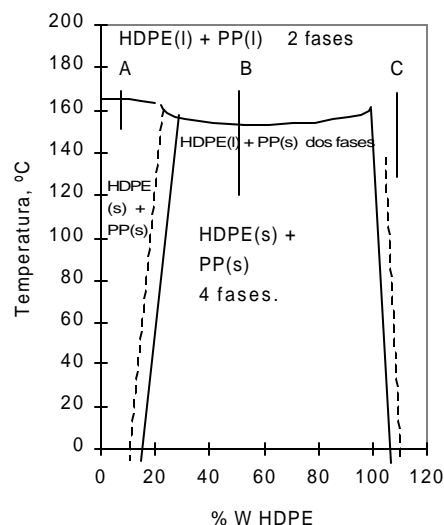
uniformes en todo el sistema, así sus propiedades son convenientes y apreciadas. Sin embargo, a temperatura ambiente, la mezcla pierde sus propiedades al producirse una lenta separación de fases, este cambio empieza alrededor de 90 °C. Una muestra que contiene 50 % en peso de HDPE, como la B de la Fig. 4 a 155 °C empezará a separarse en dos fases, una fase sólida de PP y la otra de HDPE, la cual permanece fundida hasta 131 °C, debajo de esta temperatura también solidifica el HDPE, da como resultado un sistema de dos fases cristalinas bien diferenciadas con sus correspondientes porciones amorfas. A la temperatura ambiente esta mezcla carece de buenas propiedades mecánicas indispensables para su aplicación en la industria. Bajo el mismo razonamiento se puede decir que una muestra que contiene 90 % en peso de HDPE resulta muy conveniente para aplicaciones, pues en la práctica las mezclas ricas en HDPE son útiles, ya que al tener este polímero una cristalinidad mayor se mejora la dureza del material resultante y forma una fase co-continua con el PP embebido y disperso finamente en la fase continua de HDPE.

## Conclusiones

Se detectaron dos zonas de compatibilidad para el sistema HDPE-PP, estas se localizan a altas y bajas concentraciones de HDPE, donde una fase sólida continua rodea a pequeñas islas del componente que se encuentra en menor proporción, se produce así un sistema disperso con un alto grado de homogeneidad, llamada fase co-continua.

Cuando el sistema presenta composiciones entre 16-84 % de HDPE y temperaturas inferiores a 135 °C se producen mezclas incompatibles de los dos componentes sólidos, que poco a poco tienden a separarse en dos fases sólidas en equilibrio con sus respectivas fracciones amorfas.

A temperaturas superiores a 165 °C, se observó la formación de dos fases líquidas de HDPE y PP en todo el intervalo



**Fig. 4.** Diagrama de fases HDPE-PP. Curva binodal (- - -).

de composiciones. Las dos fases líquidas se mueven constantemente interpenetrándose.

Los parámetros de interacción  $c_{AB}$  calculados por medio de la teoría de Scott-Tompa son valores pequeños por lo cual podría pensarse que los dos componentes de la mezcla presentan miscibilidad, pero en este caso y de acuerdo con las evidencias experimentales el valor  $c_{AB}$  proporciona poca información útil, relativa a la compatibilidad entre los dos componentes del sistema, ya que como se ve en el diagrama de la Fig. 4, no hay regiones de miscibilidad total, sólo parcial.

## Referencias

1. Paterson, D.; Delmas, G. *Disc. Far. Soc.* **1970**, 49, 98.
2. Scott, R. L. *J. Chem. Phys.* **1949**, 17, 279.
3. Tompa, H., *Polymer Solutions*, Butterworths Sci. Publ., N.Y., 1956.
4. Sánchez, I. C.; Lacombe, R. H. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **1977**, 15, 71.
5. The J. W.; Rudin, A. *Advances in Polymer Technology* **1994**, 13, 1-23.
6. Geil, P. H. *Polymer Single Crystals*, Wiley, New York, 1963.
7. Zakin, J. L.; Simha, R.; Hershey, H. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **1966**, 10, 1455.
8. Loos, J.; Bonnet, M.; Petermann, *Polymer* **2000**, 41, 351-356.
9. Noel, O.; Carley, *J. Polymer Engineering & Science* **1984**, 24, 488.
10. Xiao-Qi, Z.; Hay, J. N., *Polymer* **1993**, 34, 4710.
11. Shanks, R. A.; Li, J.; Yu, L., *Polymer* **2000**, 41, 2133-2139.
12. Calvimontes, C. A., Tesis profesional, Ingeniería Química, Universidad LaSalle, México D.F. 1990.
13. Flory P. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 86, 1633.
14. Einaga, Y., *Thermodynamics of Polymer Solutions and Mixtures*, *Prog. Polym. Sci.*, **1994**, 19, 1-28.
15. Paul, D.R., *Polymer Blends*, Academic Press, N.Y., 1997.