

Capítulo 7

Morfología

Morfología

7.1. INTRODUCCIÓN	165
7.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	165
7.2.1. Morfología de probetas inyectadas	165
7.2.1.1. Ionómero de zinc	166
7.2.1.2. Ionómero de sodio	171
7.2.1.3. Efecto piel-núcleo	175
7.2.2. Morfología de filmes obtenidos por extrusión y estirados unidireccionalmente	179
7.2.3. Efecto de la velocidad de estiramiento en la morfología de los filmes obtenidos por extrusión	183
7.2.4. Morfología de filmes obtenidos mediante moldeo por compresión	186
7.3. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM).....	189
7.3.1. Parte experimental y resultados.....	189
7.4. CONCLUSIONES	193
7.5. BIBLIOGRAFÍA	195

7.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se estudiará la morfología de las mezclas PP/EVOH, para ello se prepararon probetas de distintas composiciones usando distintos tipos de procesado (inyección, extrusión, compresión), para ver el efecto del procesado de las mezclas en la morfología, al igual que ya se hizo en el caso de las propiedades mecánicas. Asimismo se analizó si el efecto del ionómero en la morfología de las mezclas es el mismo independientemente del tipo de procesado. Además se estudió el efecto de los dos ionómeros de zinc y sodio, y el efecto de la velocidad de estiramiento sobre las morfologías obtenidas.

El análisis de la morfología de las mezclas permite completar su estudio,¹⁻¹¹ relacionando las propiedades mecánicas obtenidas con las condiciones de procesado,¹²⁻³³ objetivo habitual de mucha de la bibliografía consultada.

El estudio morfológico se realizó principalmente mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), pero algunas muestras también fueron estudiadas por microscopía de fuerza atómica (AFM).

7.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

7.2.1. Morfología de las probetas inyectadas

La microscopía electrónica de barrido es la técnica más utilizada para diferenciar las morfologías de sistemas poliméricos complejos.

Las probetas de las mezclas, obtenidas mediante distintas técnicas de procesado y preparadas del mismo modo que se explicó en el capítulo de propiedades mecánicas,

fueron criofracturadas, usando nitrógeno líquido, y luego recubiertas con una fina capa de oro.

A continuación estudiaremos las superficies de fractura de las probetas moldeadas por inyección. Las micrografías fueron obtenidas con la muestra girada un ángulo de 30°. Estudiaremos el efecto de los dos ionómeros.

7.2.1.1. Ionómero de zinc

Para el estudio de la morfología de las mezclas PP/EVOH en probetas inyectadas, compatibilizadas con ionómero de zinc, se usó un microscopio electrónico de barrido (SEM, Hitachi, S-2700) y se obtuvieron las micrografías con un voltaje de 15 kV.

La Figura 7.1 muestra las superficies de fractura criogénica de las mezclas PP/EVOH moldeadas por inyección con distintos contenidos de EVOH. Es bien sabido que el porcentaje de cada uno de los componentes de una mezcla juega un papel importante en determinar cuál de los dos componentes forma la fase dispersa y cuál la matriz. Como se puede observar las muestras son claramente bifásicas, y el EVOH aparece disperso a través de la matriz de PP. La fase dispersa EVOH aparece generalmente alargada y orientada en forma fibrilar, probablemente como consecuencia de la tensión de cizalla sufrida por el flujo del material durante el llenado del molde de inyección, que produce la orientación de los dominios de EVOH.

Los diferentes tamaños de las fibras y las partículas arrancadas de la matriz durante el proceso de criofractura evidencian la mala adhesión entre la fase dispersa EVOH y la matriz de PP.

Como era de esperar, el tamaño de las estructuras dispersas aumenta a medida que aumenta el contenido de EVOH en las mezclas, debido a la coalescencia de las partículas dispersas. Con respecto a la adhesión interfacial, los huecos en las interfases, debido a que las partículas se separan de la superficie durante la fractura, evidencian la falta de interacción entre los componentes de las mezclas. Tampoco se aprecian residuos de la matriz PP en la superficie de las partículas de EVOH.²² Estos hechos indican la pobre adhesión interfacial entre el EVOH y el PP, y consecuentemente la incompatibilidad de las mezclas, y explican los bajos valores de la deformación en el punto de rotura, medido en los ensayos de tracción, de las mezclas binarias, discutidos previamente durante el estudio de las propiedades mecánicas. La mezcla 60/40 (figura 7.1. (d)) muestra una morfología co-continua, probablemente debida a las condiciones de procesado y a la cercanía de esa composición a la región de inversión de fases.

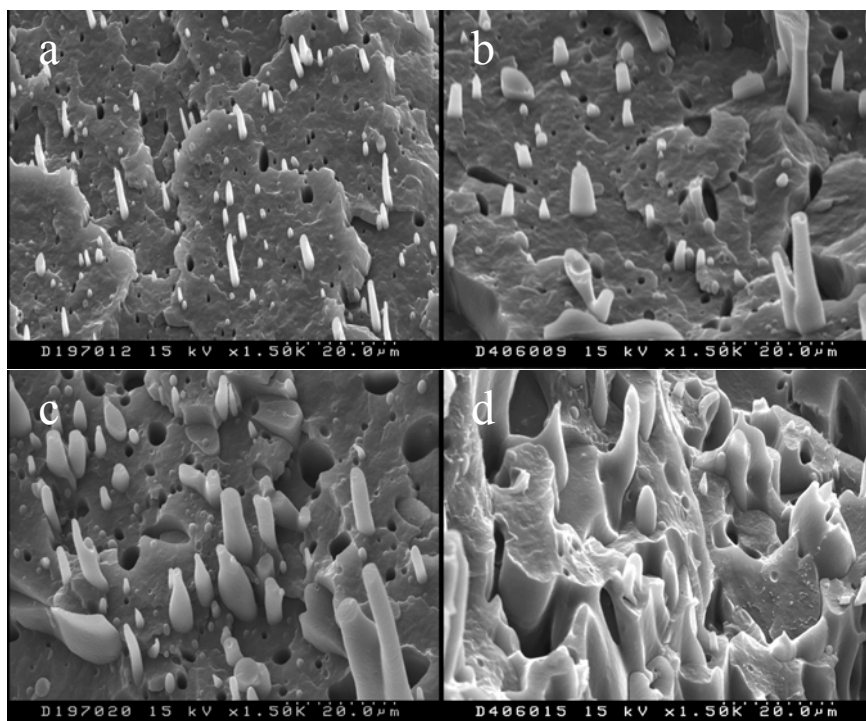


Figura 7.1. Micrografía SEM de las mezclas binarias PP/EVOH; (a) 90/10, (b) 80/20, (c) 70/30, (d) 60/40

Con la intención de ver el efecto del ionómero de zinc en las mezclas PP/EVOH, se obtuvieron las micrografías de las distintas mezclas compatibilizadas con diferentes cantidades de ionómero. En la figura 7.2 podemos ver las mezclas 90/10 y 80/20 PP/EVOH compatibilizadas con un 10% de ionómero cada una de ellas. La adición de ionómero tiene un claro efecto en la morfología. La distribución de la fase dispersa es más homogénea en las mezclas compatibilizadas, como se reporta en la literatura para otras mezclas de poliolefinas con EVOH.¹

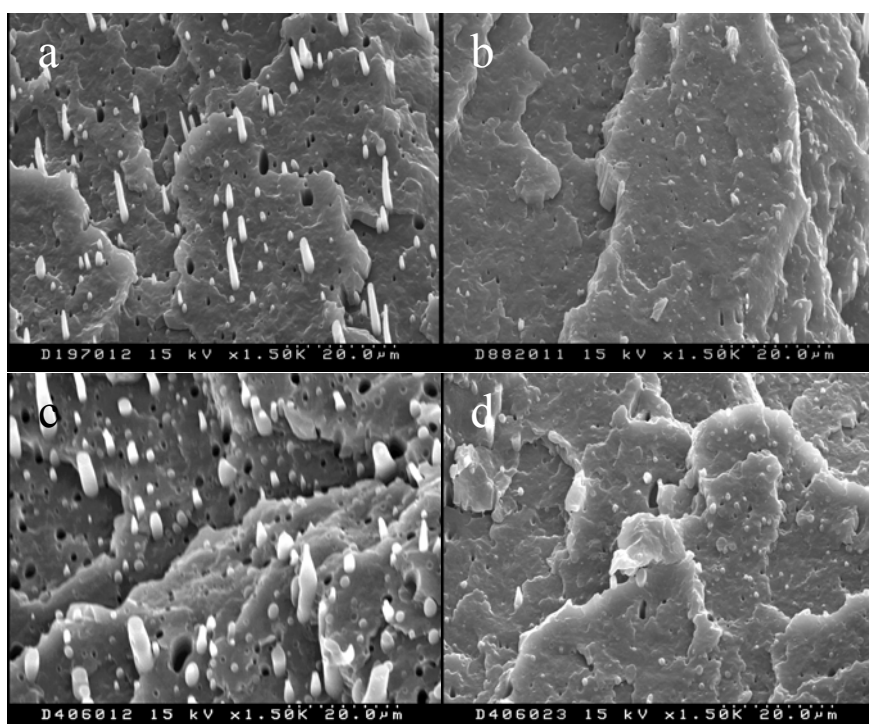


Figura 7.2. Micrografías SEM de las mezclas PP/EVOH compatibilizadas con ionómero zinc: (a) 90/10/0, (b) 90/10/10, (c) 80/20/0, (d) 80/20/10

El pequeño número de agujeros y la presencia de partículas de EVOH embebidas en la matriz de las mezclas compatibilizadas, demuestra que la fractura se hace progresivamente más cohesiva. Las partículas de EVOH aparecen firmemente enlazadas a la matriz de PP, indicando un claro aumento en la adhesión interfacial como consecuencia del efecto compatibilizante del ionómero, probablemente debido, al mezclado en el fundido entre el PP, los segmentos de etileno del EVOH y los segmentos

de etileno del ionómero, y también a las interacciones (y quizás reacciones) entre las unidades de ácido metacrílico del ionómero y los grupos hidroxilo del EVOH. Esta morfología está relacionada con el aumento en la deformación en el punto de rotura de las mezclas, obtenido en los ensayos de tracción.

La figura 7.3 muestra las micrografías de la mezcla 70/30 PP/EVOH con cantidades de ionómero de zinc entre el 0% y el 20%. El tamaño de las partículas dispersas y el número de las mismas disminuye con la compatibilización pero se necesita al menos un 15% de ionómero de zinc para obtener una superficie de fractura acorde a una buena compatibilización de la mezcla.

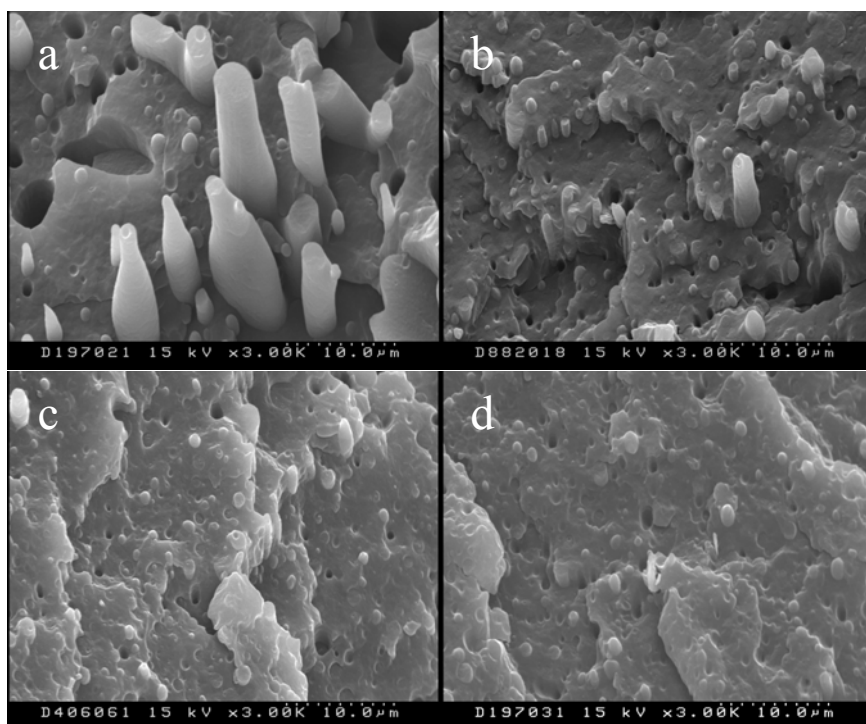


Figura 7.3. Micrografías SEM de la mezcla 70/30 PP/EVOH compatibilizada con distintos porcentajes de ionómero zinc: (a) 70/30/0, (b) 70/30/10, (c) 70/30/15, (d) 70/30/20

En la figura 7.4 podemos ver el efecto del ionómero en las mezclas con un 40% de EVOH. Como se puede observar, en las mezclas con ionómero no se aprecia la morfología co-continua que presentaba la mezcla binaria. Esto puede ser debido además del cambio en las características de la interfase, a que el ionómero modifica el ratio de

viscosidades de la mezcla, el cual se sabe que tiene una gran influencia en la inversión de fase.

Al igual que ocurría con las propiedades mecánicas es necesario al menos un 15% e incluso un 20% de ionómero para obtener una compatibilización óptima.

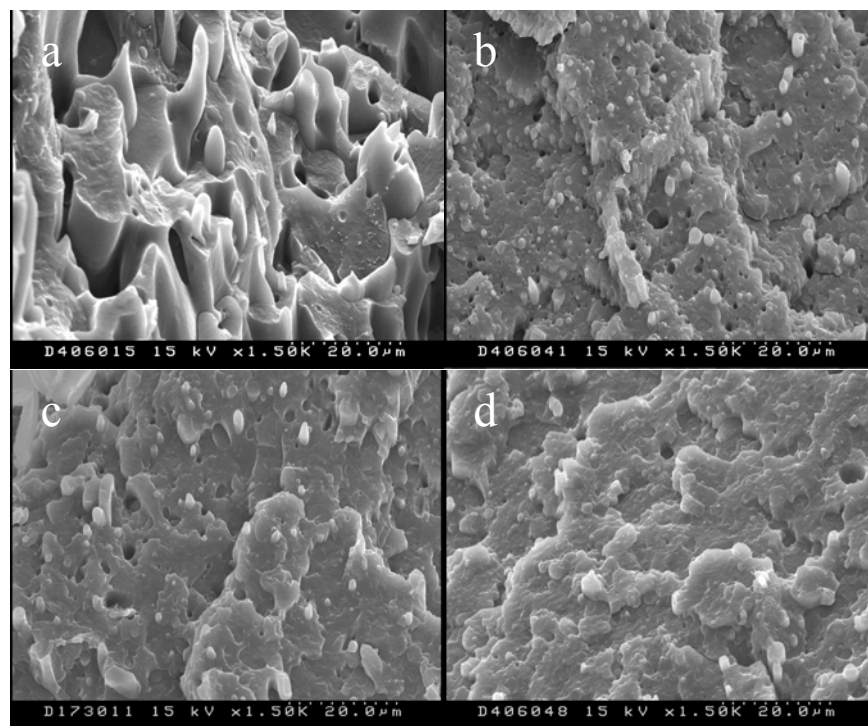


Figura 7.4. Micrografías SEM de la mezcla 60/40 PP/EVOH, compatibilizada con distintos porcentajes de ionómero zinc: (a) 60/40/0, (b) 60/40/10, (c) 60/40/15, (d) 60/40/20

7.2.1.2. Ionómero de sodio

Para el estudio de la morfología de las mezclas PP/EVOH en probetas inyectadas, compatibilizadas con ionómero de sodio, se usó un microscopio electrónico de barrido (SEM, JSM-6400, JEOL, USA, Inc, Peabody, MA). Las micrografías de las superficies de fractura fueron obtenidas con un voltaje de 20 kV.

Se volvió a estudiar la morfología de las mezclas binarias ya que se utilizó otro molde, otra inyectora y otra geometría distinta, lo cual podría afectar a la morfología de las mezclas.

La figura 7.5 muestra las superficies de fractura de las probetas moldeadas por inyección de las mezclas binarias. Las micrografías demuestran que las mezclas son bifásicas, con fases groseramente separadas, donde el EVOH se encuentra disperso en la matriz de PP. La fase dispersa está generalmente alargada y orientada, debido al flujo del material fundido durante el llenado del molde de la inyectora.

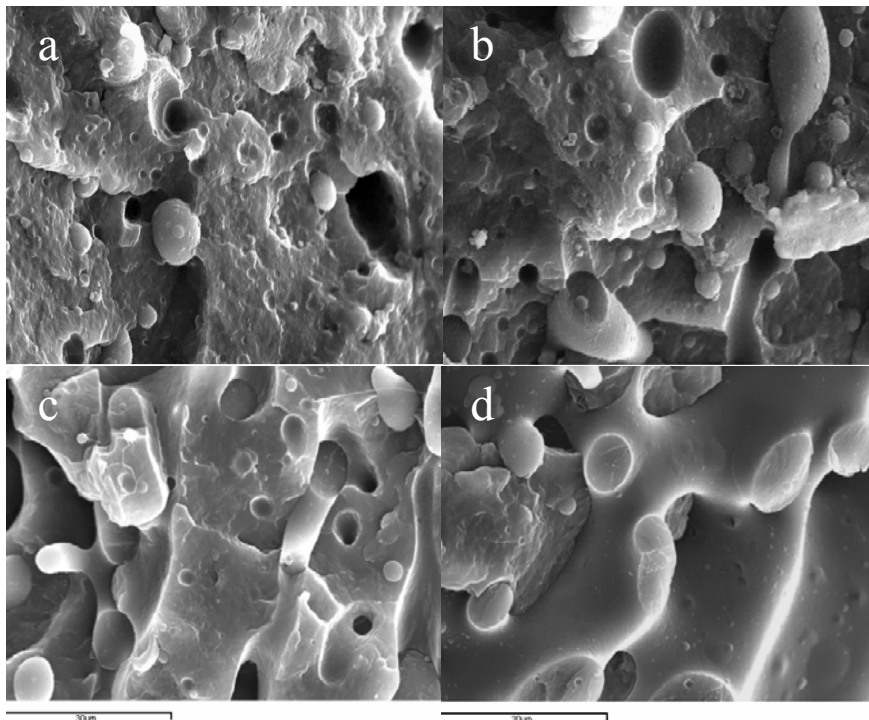


Figura 7.5. Micrografía SEM ($\times 1500$) de las mezclas binarias PP/EVOH: (a) 90/10, (b) 80/20, (c) 70/30, (d) 60/40

Como era de esperar, el tamaño de las estructuras dispersas aumenta a medida que aumenta la concentración de EVOH en las mezclas. Las moléculas dispersas son arrancadas de la matriz durante la fractura, sin dejar ningún resto de partículas en la superficie de fractura. Este hecho indica una pobre adhesión interfacial entre el PP y el EVOH, por lo tanto, se demuestra una vez más la incompatibilidad de las mezclas, de acuerdo a las propiedades previamente discutidas: reología, propiedades térmicas, propiedades mecánicas,³⁴ etc.

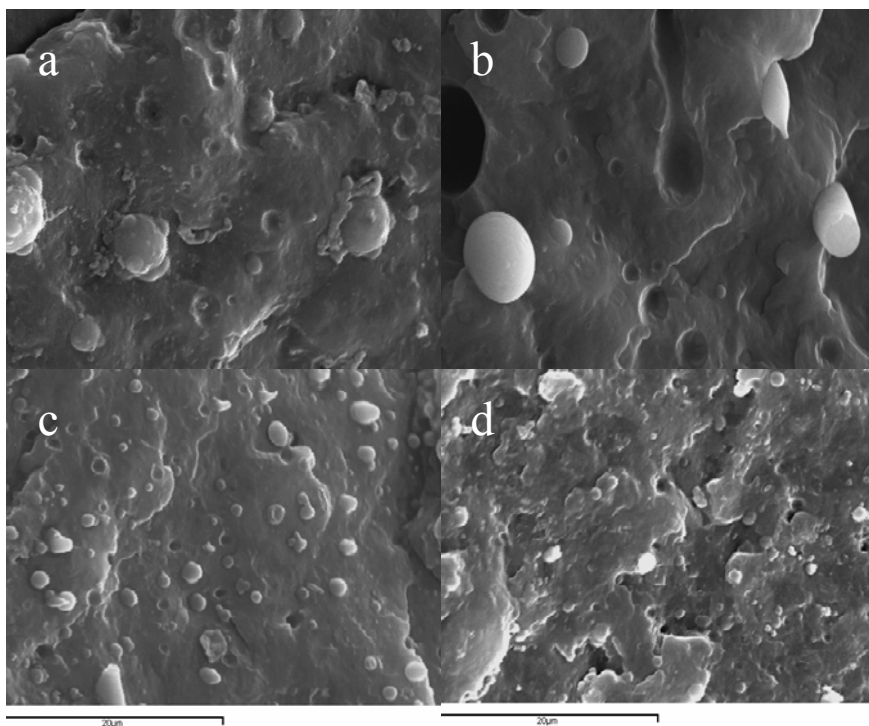


Figura 7.6. Micrografías SEM (x3000) de la mezcla 90/10 PP/EVOH compatibilizada con distintos porcentajes de ionómero sodio: (a) 90/10/0, (b) 90/10/2, (c) 90/10/5, (d) 90/10/10

La figura 7.6 muestra la morfología de la mezcla 90/10 PP/EVOH compatibilizada con distintos porcentajes de ionómero de sodio, con el objetivo de estudiar el efecto del compatibilizante sobre la morfología de la mezcla. La adición del ionómero tiene un claro efecto sobre la morfología. Si observamos las micrografías de la (a) a la (c) podemos ver que pequeñas cantidades de ionómero

reducen drásticamente las dimensiones de la fase EVOH y aumentan su dispersión en la matriz de PP. La morfología de la interfase en las mezclas compatibilizadas parece similar a la de un sistema homogéneo. La adición de una cantidad de ionómero mayor (10%) (figura 7.6 (d)) no altera la morfología obtenida.

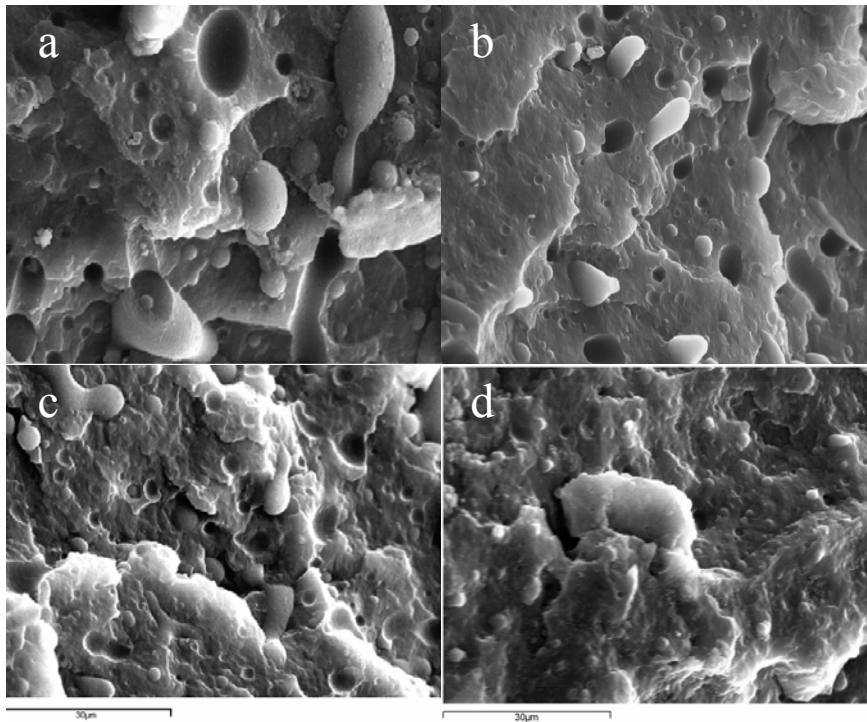


Figura 7.7. Micrografías SEM ($\times 1500$) de la mezcla 80/20 PP/EVOH compatibilizada con distintos porcentajes de ionómero sodio: (a) 80/20/0, (b) 80/20/2, (c) 80/20/5, (d) 80/20/10

La morfología de las mezclas 80/20 PP/EVOH con diferentes concentraciones de ionómero de sodio se pueden observar en la figura 7.7. Del mismo modo que en la mezcla anterior, pequeñas cantidades de ionómero mejoran significativamente la adhesión entre los dos componentes principales de la mezcla: PP y EVOH. La adición de una pequeña cantidad de ionómero (5% respecto a la cantidad de EVOH) es suficiente para mejorar la adhesión interfacial, sin embargo, la adición de un porcentaje algo mayor (10%), conlleva la obtención de morfologías mucho más homogéneas, las superficies son más lisas y las fibras se distribuyen homogéneamente y con un tamaño más uniforme.

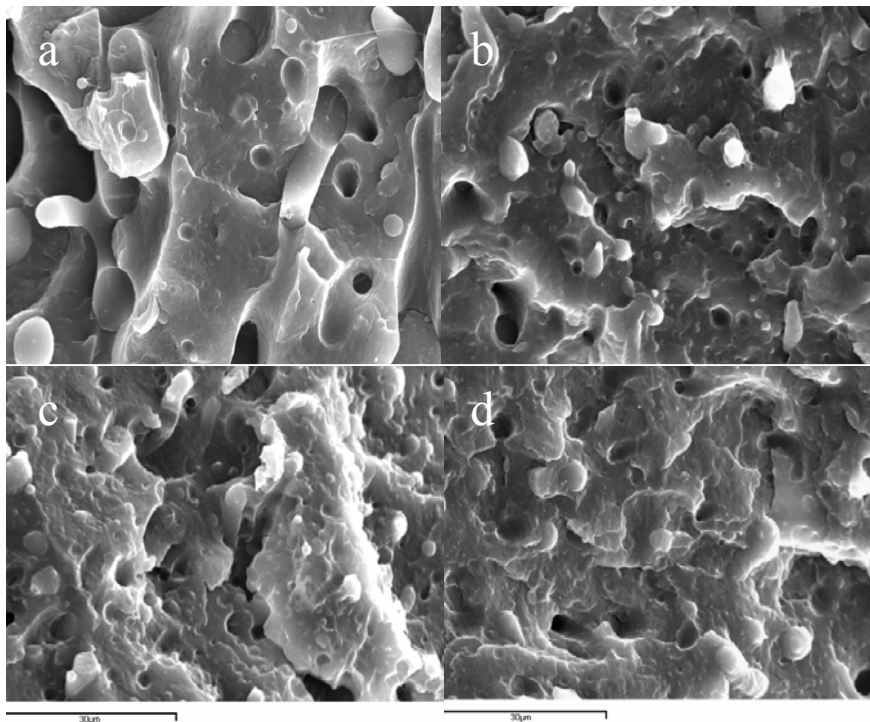


Figura 7.8. Micrografías SEM (x1500) de la mezcla 70/30 PP/EVOH compatibilizada con distintos porcentajes de ionómero sodio: (a) 70/30/0, (b) 70/30/10, (c) 70/30/15, (d) 70/30/20

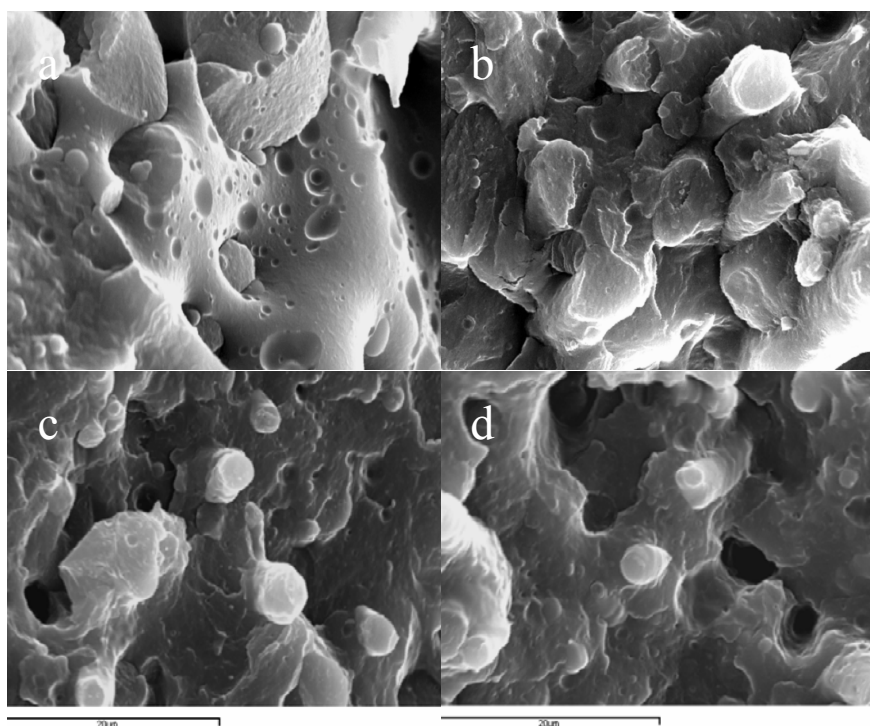


Figura 7.9. Micrografías SEM (x3000) de la mezcla 60/40 PP/EVOH compatibilizada con distintos porcentajes de ionómero sodio: (a) 60/40/0, (b) 60/40/10, (c) 60/40/15, (d) 60/40/20

En el caso de las mezclas 70/30 PP/EVOH que podemos ver en la figura 7.8, fue necesario añadir al menos un 15% de ionómero de sodio para observar el efecto del compatibilizante en las morfologías obtenidas.

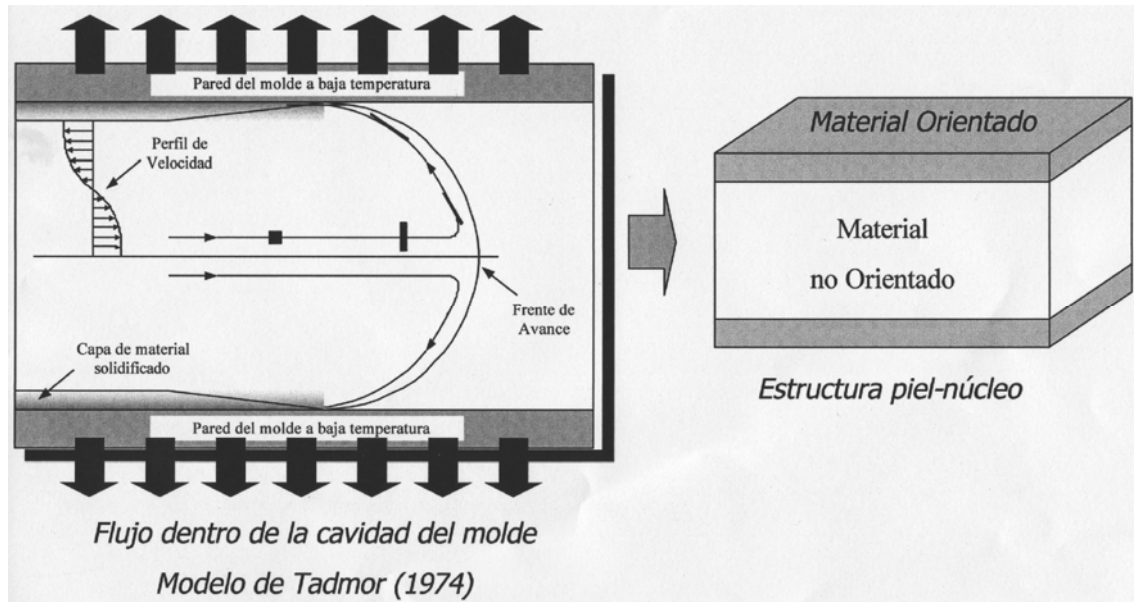
Para las mezclas con 40% de EVOH (figura 7.9) ocurre exactamente lo mismo y es con el 15% de ionómero de sodio cuando se empieza a observar un aumento en la adhesión entre ambos componentes. Aún así, el efecto del compatibilizante, en la morfología, incluso con altas cantidades, fue menor que en las mezclas 90/10 PP/EVOH.

7.2.1.3. Efecto piel-núcleo

El proceso de moldeo por inyección tiene una influencia considerable sobre las propiedades del material. Para comprender el desarrollo de las morfologías obtenidas en las piezas moldeadas por inyección, es necesario estudiar en más detalle las variaciones en la morfología a medida que nos movemos del corazón a la piel de las piezas.

Durante el llenado del molde las moléculas del fundido son orientadas en la dirección de flujo del polímero inyectado y por la tensión de cizalla que sufren en el molde. Esta orientación inducida desaparece parcialmente por la relajación de las moléculas inicialmente estiradas durante el período de enfriamiento de la pieza en el molde. El grado de orientación resultante es función de las propiedades reológicas del material, de las condiciones de inyección, de la velocidad de llenado y de los tiempos de enfriamiento y relajación de las moléculas, función del gradiente de temperatura entre las paredes del molde y la masa de polímero fundida. Todos estos factores dan como resultado la morfología característica de las piezas moldeadas por inyección.

Teniendo en cuenta los factores mencionados hasta ahora, y la transmisión de calor, la alta cizalla al nivel de la pared del molde y la naturaleza del polímero, Tadmor³⁵ propuso un modelo teórico para explicar el flujo de llenado del molde ampliamente aceptado por otros autores.³⁵⁻³⁹



Las diferencias de velocidad de flujo y de tiempo de relajación que existen entre las diferentes cavidades de un molde provocan por tanto, que el material moldeado por inyección desarrolle una estructura en la que se pueden diferenciar dos zonas: piel y núcleo, de características morfológicas distintas. La piel posee una estructura con un elevado grado de orientación, lo que se justifica por la alta velocidad de llenado, y la escasa relajación debida al rápido enfriamiento en esta zona de la pieza. El núcleo posee una menor orientación que disminuye según avanzamos hacia el centro de la pieza. El fundido entra en el molde a alta temperatura y la velocidad de enfriamiento es menor en el núcleo, lo que ralentiza la solidificación y permite un mayor tiempo de relajación para eliminar la orientación inducida por la velocidad de llenado. El espesor de la piel

depende de los parámetros de procesado pero también de la viscosidad de la mezcla polimérica.

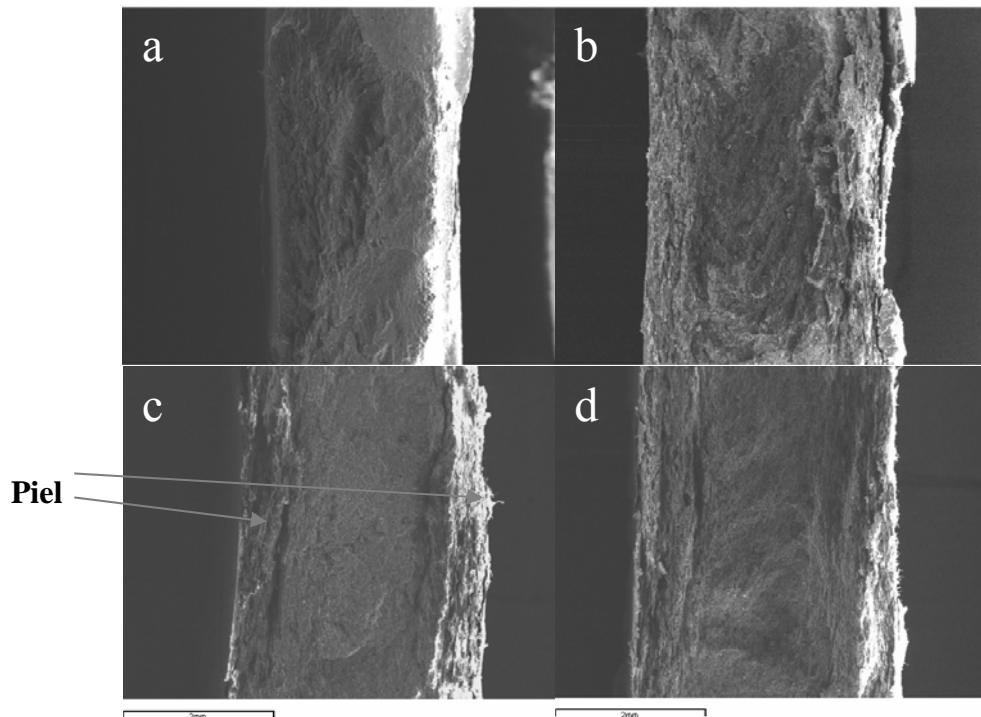


Figura 7.10. Micrografías SEM ($\times 20$) de las probetas inyectadas correspondientes a las mezclas binarias (a) 90/10, (b) 80/20, (c) 70/30, (d) 60/40

Si observamos la figura 7.10 donde se pueden ver las micrografías SEM de las probetas inyectadas para las mezclas binarias, se aprecia claramente la morfología piel-núcleo típica. En la piel los dominios de EVOH se ven alargados y orientados en la dirección del flujo. En el núcleo de las piezas inyectadas las moléculas de EVOH también están deformadas debido al flujo, pero en menor medida que el material de la piel. El diámetro de las fibras de la piel aumenta al aumentar la cantidad de copolímero en la formulación. Este aumento tiene también lugar en el núcleo y de acuerdo con lo observado previamente.