

FRACTURA DE FUNDIDO, SÍNTOMAS Y SOLUCIONES

1 Introducción

La fractura de fundido es una inestabilidad superficial producida durante el proceso de transformación del polímero (más pronunciada en polietilenos) que limita la tasa de producción en muchos procesos tales como extrusión de perfiles, película tubular y plana (cast), moldeo por soplado y revestimientos. En estos procesos, la masa de polímero fundido que sale de la boquilla a menudo muestra distorsiones superficiales a tasas de corte (velocidades de procesamiento) que se encuentran por encima de un valor crítico. Como resultado de estas inestabilidades, los productos finales se vuelven poco atractivos y comercialmente inaceptables. Algunos de los parámetros que afectan el grado de distorsión del extruido son: la temperatura del proceso, la velocidad del flujo, la concentración y el tipo de aditivo, las dimensiones geométricas de la matriz (cabezal y boquilla), la naturaleza química del polímero, entre otros. (1)

Frecuentemente, la aparición de fractura de fundido se evalúa por inspección visual de la superficie de un material extruido desde una boquilla capilar. En general, las distorsiones vistas durante la extrusión tienen una progresión en la severidad. A medida que la tasa o esfuerzo de cizalla aumenta, la superficie del extruido sufre una transición de estable a la pérdida de brillo de la superficie del producto (también hay un aumento de la turbidez), luego a pequeñas distorsiones de amplitud periódica (conocida también como piel de tiburón) y, finalmente, grandes distorsiones irregulares a altas velocidades de extrusión (fractura gruesa). En la Figura 1, una serie de fotografías ilustran la transición de superficie lisa a la pérdida de brillo o inicio de la fractura, hasta la piel de tiburón (2).

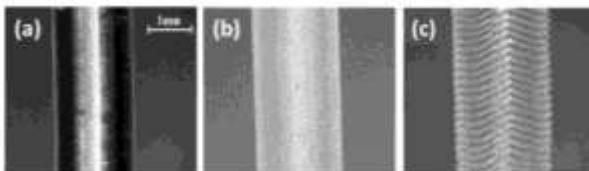


Figura 1. Transición desde un extruido estable hasta la fractura tipo piel de tiburón, (a) superficie brillosa, (b) superficie de menor brillo o inicio de la fractura, (c) fract-

tura de fundido. Dow Affinity EG8100 LLDPE extruido a 140°C. [Tomada y modificada de (3)]

2 Mecanismos de fractura (3)

La causa subyacente de la inestabilidad superficial tipo piel de tiburón tiene explicaciones compartidas provenientes de diferentes estudios y propuestas de varios especialistas en el tema. El mecanismo de *inestabilidad molecular interfacial (IMI)* (4), propuesto por Barone en 1998, establece una interacción entre las moléculas del polímero fundido y la pared del cabezal o boquilla. En este caso, las moléculas enredadas del polímero dentro de la masa fundida, son sometidas a esfuerzos cada vez mayores al aumentar la tasa de corte en la zona cercana a la salida del cabezal, provocando una transición de estiramiento y encogimiento en la zona de la pared de la boquilla, con ciclos repetitivos de estirado y encogido de moléculas que se desenredan y vuelven a su estado inicial, luego de liberarse el esfuerzo aplicado (Figura 2).

Otro modelo físico propuesto por Ramamurthy en 1986, atribuye el fenómeno de la piel de tiburón a una *falla de adherencia* en la interfase polímero/cabezal (5), caracterizada por deslizamientos periódicos en la salida del cabezal seguidos de deslizamientos casi completos producidos en el régimen de fractura gruesa de fundido. Estudios posteriores (6) confirmaron que esta falla de adherencia se atribuye realmente a un *agrietamiento del fluido* por adelgazamiento de la capa fundida del polímero que está en contacto con la pared del cabezal, inducido por el alto esfuerzo de corte en esa zona que vence a la resistencia propia del fundido.

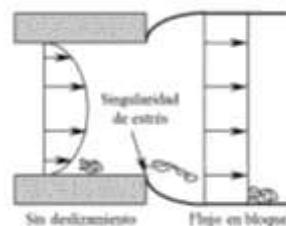


Figura 2. Diagrama esquemático de la geometría de salida de un cabezal capilar mostrando la condición de flujo en bloque y sin deslizamiento del extruido, con la inherente singularidad de estrés. Los altos esfuerzos localizados en

FRACTURA DE FUNDIDO, SÍNTOMAS Y SOLUCIONES

el plano de la salida del cabezal producen fuertes deformaciones de las cadenas del polímero y grandes esfuerzos de tensión. [Tomada y modificada de (3)].

Según Schut, la fractura de fundido es causada por dos fenómenos distintos: pulsaciones en la presión del fundido y por la ruptura de la piel del fundido (7). Las pulsaciones son causadas por el fenómeno de "pegue/despegue" en el cabezal. La presión sube y baja cuando el polímero se adhiere al metal del cabezal y luego se suelta de su superficie. Estas pulsaciones se transmiten a través del fundido a medida que sale del cabezal. La ruptura de la capa de piel del fundido ocurre cuando la superficie de la capa es estirada demasiado rápido en la salida del cabezal. La nueva capa que emerge se hincha y se estira al mismo tiempo que es impactada por corrientes de aire frío. La ruptura de la capa de piel generalmente ocurre solamente en la superficie externa a medida que el estiramiento y el enfriamiento suceden de forma simultánea y rápida, causando micro grietas.

3 Caracterización de la fractura de fundido

Miller y Rothstein utilizan una técnica para medir la fractura de fundido basada en la microfotografía del extruido de un capilar (Figura 3).

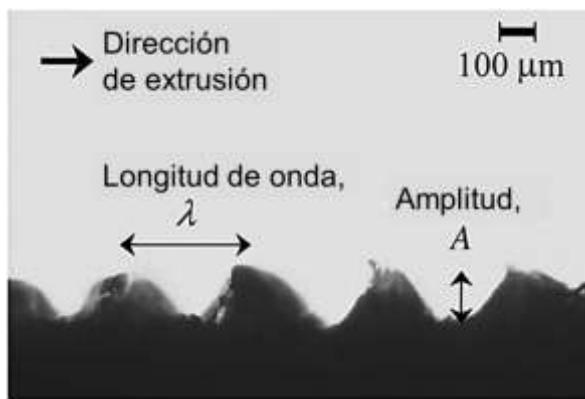


Figura 3. Microfotografía de extruido con piel de tiburón, señalando los parámetros de amplitud y longitud de onda.

En su estudio, la inspección visual cualitativa de las superficies extruidas indicó que la amplitud y longitud de onda del efecto de piel de tiburón aumentó con la tasa de producción. Con base en esto, deci-

dieron cuantificar la fractura de fundido en función de estos dos parámetros. (3)

Por otro lado, la patente norteamericana US 4282177A usa un método que se basa en iluminar el extruido de la boquilla capilar desde un lado y examinar el mismo bajo un microscopio de aumento 40X.

La imagen obtenida se analiza cualitativamente y se ubica en una de las 4 etapas de la fractura de fundido (superficie brillosa, superficie mate o inicio de la piel de tiburón, piel de tiburón y fractura de fundido gruesa) (8). De una manera similar, Mavridis y Shroff analizan la fractura calificándola según el nivel de intensidad en: muy ligera, moderada, plena, severa o extrema; sin embargo, esta observación se realiza en la superficie de películas tubulares (9). En la Figura 4 se observa un ejemplo de fractura extrema y una superficie sin fractura.



Figura 4. Ejemplos de películas con fractura de fundido extrema (HPH-2) y ausencia de fractura (HPH-1A).

Finalmente, Mavridis y Fronek utilizan una técnica para medir la cantidad de fractura del material fundido en una muestra de película que consiste en colocar la película tubular completamente estirada (*layflat*) en un proyector de transparencias para proyectar la imagen sobre una superficie más grande (Figura 5). Con este método se reporta la fractura de fundido en la superficie como un porcentaje del *layflat*. (10).

FRACTURA DE FUNDIDO, SÍNTOMAS Y SOLUCIONES



Figura 5. Fotografía de fractura de fundido de una película extruida de PELBD.

4 Control de la inestabilidad superficial. Soluciones introducidas para eliminar el problema.

Las limitaciones en la velocidad de extrusión y la pérdida de aceptación en la calidad de las aplicaciones comerciales de los polímeros fundidos han sido el producto de las llamadas inestabilidades superficiales elásticas que se presentan cuando se persiguen altos rendimientos de los procesos de transformación. La necesidad de prevenir el comienzo de la fractura de fundido ha motivado a muchos investigadores a realizar estudios en la caracterización de la inestabilidad y a presentar soluciones a los problemas en función de los rangos de velocidad que se emplean. (11)



Figura 6. Fractura de fundido para el PE-BD a diferentes velocidades de corte en un reómetro capilar. [Tomada y modificada de (11)]

Fractura PELBD @ 150°C



Figura 7. Fractura de fundido para el PELBD a diferentes velocidades de corte. [Tomada y modificada de (11)]

Las figuras Figura 6 y Figura 7 representan los patrones de comportamiento del fundido encontrados en resinas de polietileno al ser extruidas en un reómetro capilar. A medida que se incrementa la velocidad de corte se produce la inestabilidad superficial desde la aparición de la piel de tiburón hasta la fractura gruesa que ocurre a altas tasas de corte para el caso de la resina de PELBD.

Hasta el presente se han desarrollado diferentes avances tecnológicos que buscan eliminar el problema de la inestabilidad superficial. Los esfuerzos se han centrado en las siguientes áreas:

- *Temperaturas de procesamiento:* modificación de la configuración del sistema de calefacción y ajuste de los sistemas de controles precisos de temperaturas en el cabezal o boquilla de las máquinas de procesamiento.
- *Cambios en los materiales y/o recubrimientos usados para las boquillas y cabezales:* incorporación de elementos, partes o piezas de materiales diferentes al acero inoxidable y/o uso de recubrimientos del tipo fluoropolímeros que promueven el deslizamiento en la pared del cabezal o boquilla.
- *Uso de aditivos de procesamiento:* incorporación de compuestos basados en fluoropolímeros y/o nitruro de boro en mezclas con polímeros comerciales para promover la mejora de la calidad superficial y eliminar la fractura de fundido.

FRACTURA DE FUNDIDO, SÍNTOMAS Y SOLUCIONES

Las opciones de solución desarrolladas se describen a continuación:

4.1 Influencia de la temperatura del cabezal sobre la fractura de fundido.

La fractura de fundido ha sido tradicionalmente identificada como una pérdida de brillo en la superficie del extruido. Esto se corresponde a una rugosidad superficial de aproximadamente una amplitud $A \approx 10 \mu\text{m}$, la cual puede disminuirse a medida que el grado de calentamiento del cabezal se incrementa. (3)

La Figura 8 permite observar la modificación de la rugosidad superficial por un incremento de 40°C en la temperatura del cabezal, el cual produce una reducción de un orden de magnitud en la amplitud de rugosidad medida de la fractura tipo piel de tiburón.

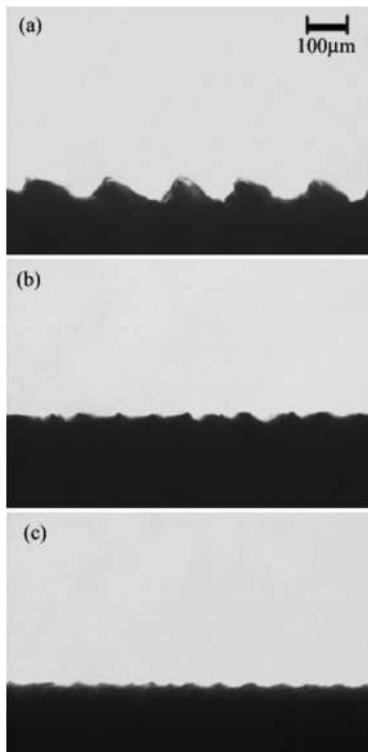


Figura 8. Fotografías de perfiles de fundido a una tasa de corte constante de 30 s^{-1} y una temperatura de masa constante de 140°C , con incrementos de temperatura en el cabezal de (a) 130°C , (b) 150°C y (c) 170°C .

Estas imágenes muestran una disminución en rugosidad superficial con amplitud desde $A=90 \mu\text{m}$ ($T=130^\circ\text{C}$) a $A=25 \mu\text{m}$ ($T=150^\circ\text{C}$) a $A=9 \mu\text{m}$ ($T=170^\circ\text{C}$), a una velocidad de corte constante de 30 s^{-1} y una temperatura de masa de 140°C . La variación de la temperatura de masa (temperatura del fundido) no muestra impacto alguno sobre el cambio de la amplitud de la rugosidad.

De estas observaciones se infiere que la inestabilidad relacionada con la piel de tiburón es independiente de las propiedades viscosimétricas del fundido y que es función de las propiedades reológicas del fundido más cercano a la pared del cabezal, y de los niveles de los esfuerzos generados por las enormes deformaciones del fundido cerca del borde de salida. El calentamiento localizado y preciso en la zona del cabezal suprime la inestabilidad superficial tipo piel de tiburón en la extrusión de resinas de PELBD (3).

4.2 Impacto del cambio de materiales y/o recubrimientos usados para las boquillas y cabezales de extrusión.

Las primeras conclusiones de los estudios realizados sobre flujos inestables de los polímeros indicaron que ocurren deslizamientos del fundido en la pared del cabezal y que los materiales a partir de los cuales se construye, afectan el inicio de la inestabilidad superficial (2).

El uso de cabezales de bronce y su baja rugosidad superficial, en lugar de los tradicionales de acero inoxidable cromado, demostró que se podía eliminar la inestabilidad superficial y asociar su desaparición con el tipo de metal usado. El uso de recubrimientos fluorizados sobre la superficie metálica fue de particular efectividad en la promoción del deslizamiento aparente del fundido durante la extrusión.

La Figura 9 muestra la extrusión de un material transparente (PDMS) que sale liso de la porción central de un cabezal de ranura recubierto con fluoropolímeros, donde las distorsiones superficiales permanecen en las porciones no recubiertas.

FRACTURA DE FUNDIDO, SÍNTOMAS Y SOLUCIONES

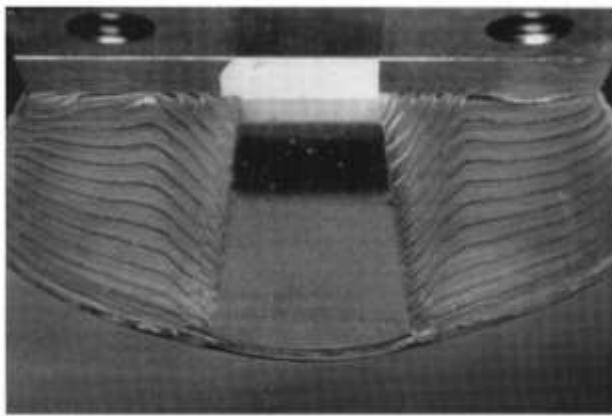


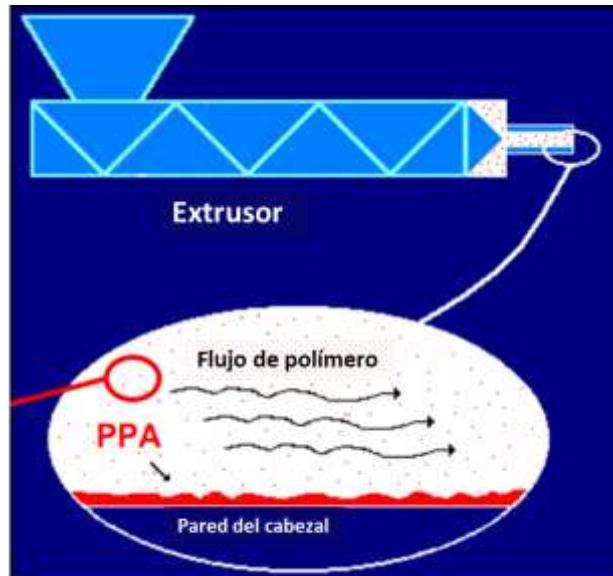
Figura 9. Extrusión de polidimetilsiloxano (PDMS) a través de un cabezal de 2 mm de espesor con las paciones centrales de sus caras inferiores y superiores recubiertas con un recubrimiento basado en flúor. [Tomada de (2)]

4.3 El impacto de los aditivos promotores de deslizamiento al ser mezclados con los polímeros.

La incorporación de aditivos promotores de deslizamiento (PPA, por sus siglas en inglés) del tipo fluoropolímeros a las mezclas con poliolefinas, ha sido ampliamente usada para mejorar esta propiedad. Los fabricantes de películas han incorporado estos aditivos para facilitar la extrusión del polímero y evitar (o al menos reducir al mínimo) las inestabilidades superficiales del tipo piel de tiburón. El mecanismo asociado con el "acondicionamiento de la superficie del metal del cabezal" se identifica como la acción de recubrimiento superficial con la formación de una capa sobre ella, de reducida fricción en la interfase polímero-metal, permitiendo que el material fundido se deslice hacia la salida bajo un esfuerzo reducido, aportando una reducción diferencial del perfil de velocidad del fundido para promover un flujo en bloque.

Esta acción mitiga el fenómeno de "pegue-despegue" dentro del cabezal y la tasa de aceleración de la superficie del extruido justo en la salida de la boquilla o cabezal, retrasando por lo tanto, el inicio de la fractura de fundido a altos esfuerzos de corte y velocidades de corte (12). Estos aditivos muestran su mejor desempeño en condiciones de

bajas temperaturas de extrusión y altas velocidades de corte.



PPA: Aditivo de Procesamiento de Polímero

Figura 10. Modo de acción de los aditivos de procesamiento de polímeros (PPA) de recubrimiento de la superficie metálica. [Tomada y modificada de (13)]

4.3.1 Fluoropolímeros usados como PPA

Los aditivos de procesamiento de polímeros están basados en fluoroelastómeros o fluorotermoplásticos. Son manufacturados a partir de la copolimerización de los siguientes monómeros:

VF2, o fluoruro de vinilideno	$\text{CH}_2=\text{CF}_2$
HFP, o Hexafluoropropileno	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$
TFE, o Tetrafluoretileno	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$
Etileno	C_2H_4

Los fluoropolímeros están caracterizados por su alta inercia hacia las reacciones químicas, alta estabilidad térmica, baja energía de superficie y casi inmisibles con otros polímeros.

Un factor clave en la selección correcta del PPA se basa en el proceso específico de transformación (por ejemplo, películas por soplado) y los parámetros de proceso relacionados. Adicionalmente, el tipo de polímero, su reología y las temperaturas de

BOLETÍN TÉCNICO

FRACTURA DE FUNDIDO, SÍNTOMAS Y SOLUCIONES



procesamiento son consideraciones importantes en la escogencia del PPA apropiado (14).

5 Conclusiones

- La fractura de fundido es una inestabilidad superficial producida por la reacción de las moléculas enredadas del polímero dentro de la masa fundida, las cuales son sometidas a esfuerzos cada vez mayores al aumentar la tasa de corte en la zona cercana a la salida del cabezal, provocando una transición de estiramiento y encogimiento en la zona de la pared de la boquilla.
- A medida que se incrementa la velocidad de corte se produce la inestabilidad superficial desde la aparición de la piel de tiburón hasta la fractura gruesa que ocurre a altas tasas de corte en polímeros semicristalinos.
- Se han desarrollado diferentes avances tecnológicos que buscan eliminar el problema de la inestabilidad superficial: temperaturas de procesamiento, cambios en los materiales y/o recubrimientos usados para las boquillas y cabezales y el uso de aditivos de procesamiento.
- La inestabilidad superficial relacionada con la piel de tiburón es independiente de las propiedades viscosimétricas del fundido y es función de las propiedades reológicas del fundido más cercano a la pared del cabezal y de los niveles de los esfuerzos generados por las enormes deformaciones del fundido cerca del borde de salida.
- La acción de recubrimiento superficial por parte del aditivo promotor de deslizamiento con la formación de una capa sobre el metal del cabezal, de reducida fricción en la interfase polímero-metal, permite que el material fundido se deslice hacia la salida bajo un esfuerzo reducido, aportando una reducción diferencial del perfil de velocidad del fundido para promover un flujo en bloque.
- La selección correcta del aditivo promotor de deslizamiento (PPA) se basa en el proceso específico de transformación, los pará-

metros de proceso relacionados, el tipo de polímero, su reología y las temperaturas de procesamiento.

BOLETÍN TÉCNICO

FRACTURA DE FUNDIDO, SÍNTOMAS Y SOLUCIONES



6 Referencias bibliográficas

1. Hatzikiriakos, S. G., Sentmanat, M. y Muliawan, E. **B. Melt Fracture of Linear PE**. s.l. : Polymer Processing, Vol. 20, No, 1, pp. 60-67, 2005.
2. Denn, M. M. *Extrusion Instabilities and Wall Slip*. s.l. : Annual Review of Fluid Mechanics. Vols. 33: 265-287.
3. Miller, E. y Rothstein, J. P. *Control of the sharkskin instability in the extrusion of polymer melts using induced temperature gradients*. s.l. : Rheology Acta, 44:160-73, 2004.
4. Barone, J R, Plucktaveesak, N y Wang, S Q. *Interfacial molecular instability mechanism for sharkskin phenomenon in capillary extrusion of linear polyethylenes*. s.l. : J Rheol 42:813-832, 1998.
5. Ramamurthy, A V. *Wall Slip in viscous fluids and influence of materials of construction*. s.l. : J Rheol 30:337-357, 1986.
6. El Kissi, N y Piau, J M. *Adhesion of linear low density polyethylene for flow regimes with sharkskin*. s.l. : J. Rheol. 38:1447-1463, 1994.
7. Schut, Jan H. *Melt Fracture or Interfacial Instability? Different Ills Needs Different Cures*. s.l. : Plastics Technology. March 2003, 2003.
8. Kurtz, Stuart J., Blakeslee, Theodore R. y Scarola, Leonard S. *Method for reducing sharkskin melt fracture during extrusion of ethylene polymers*. s.l. : Patente US 4282177 A, 1981.
9. Mavridis, H. y Schroff, R. *Sharkskin Melt Fracture in High-Performance Hexene-LLDPEs*. s.l. : Society of Plastics Engineers, Inc. ANTEC Conference proceedings, pp. 321-325, 2000.
10. Mavridis, H. y Fronek, K. *Effect of MWD on the Amount of Polymer Process AID Required to Suppress Sharkskin Melt Fracture in LLDPE*. s.l. : Journal of Plastic Film and Sheeting, 18(1), pp. 45-47., 2002.
11. Sentmanat, Martin L., Muliawan, Edward y Hatzikiriakos, Savvas G. *Melt Fracture of Polyethylene and the Role of Extensional Flow Behavior*. Akron, Ohio, USA / Vancouver, BC, Canada : Senkhar Technologies, LLC / The University of British Columbia, 2005.
12. Neumann, Paul. *Enhancing Productivity in Blown Film: a New Perspective on Additive Interactions and Optimizing Polymer Processing Additive Efficiency through Process Parameters*. Oakdale, MN, USA. : Dyneon, L.L.C. - a 3M Company, 2007.
13. —. *Polymer Processing Additives: The Effect of Extrusion Parameters and Additive Interactions in Blown film*. St. Louis, MO, USA. : Dyneon, LLC. A 3M Company, 2007 - PLACE Conference - September 16-20.
14. 3M Dynamar. *Dynamar PPA-Product Comparison Guide*. Neuss. Germany : Dyneon GmbH. 3M Advanced Materials Division . www.dyneon.eu, August, 2013.

Este Boletín fue elaborado por la Gerencia de Mercadeo de Poliolefinas Internacionales, C.A. (POLINTER), con el apoyo de Investigación y Desarrollo, C.A. (INDESCA), en Caracas- Venezuela, en agosto 2016.

Si desea hacer algún comentario o sugerencia, agradecemos escriba a la Gerencia de Mercadeo a la dirección electrónica: info@polinter.com.ve, la cual pueden acceder a través de nuestra página web www.polinter.com.ve o de nuestro agente comercial: Corporación Americana de Resinas, CORAMER, C.A. (<http://www.coramer.com>).

La información descrita en este documento es, según nuestro mejor conocimiento, precisa y veraz. Sin embargo, debido a que los usos particulares y variables de los procesos de transformación están enteramente fuera de nuestro control, el ajuste de los parámetros que permiten alcanzar el máximo desempeño de nuestros productos para una aplicación específica, es potestad y responsabilidad del usuario y confiamos en que la información contenida en el mismo sea de su máximo provecho y utilidad.

Para obtener información más detallada de los aspectos de seguridad relativos al manejo y disposición de nuestros productos, le invitamos a consultar las hojas de seguridad (MSDS) de los Polietilenos Venelene®.