

20/81



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CARACTERIZACION REOLOGICA Y MECANICA DEL POLIETILENO  
DE BAJA DENSIDAD CON SULFATO DE BARIO



## T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

### INGENIERO QUIMICO

Presente:

MARIO VALDEZ MARQUEZ

México, D. F.

1988

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

### Agradecimientos.

Principalmente le agradezco a mi "amiga y a mi "amigo",

Le agradezco a mi asesor M.C. Amando Padilla R. por su gran ayuda para llevar a su término el presente trabajo a si como sus criticas y comentarios.

Agradezco al I.Q. Antonio Sánchez S. por sus sugerencias, al I.Q. Ernesto Sánchez C., al Q. Miguel A. Canseco por su ayuda técnica, material y moral. Al Instituto de Investigaciones en Materiales por sus aportaciones .

"En fin a mis amigos y amigas".

## INDICE

Contenido	Pág
Capítulo I. (Introducción).....	1-2
Capítulo II. (Objetivos).....	3
Capítulo III. (Generalidades y Antecedentes).....	4
Definición de carga.....	4
Clasificación de las cargas.....	5
Interacción polimero-carga.....	5
Factores que influyen sobre la interacción polimero-carga.....	6
Uso ó empleo de las cargas.....	8
Poliétileno.....	10
Comportamiento reológico del poliétileno.....	21
Sulfato de Bario.....	29
Capítulo IV. (Diseño del programa experimental).....	31
Materiales.....	31
Preparación de las mezclas.....	32
Determinación de las propiedades de flujo.....	32
Preparación de muestras extruidas y determinaciones reológicas.....	33
Elaboración de probetas.....	34
Determinación de las propiedades mecánicas.....	34
Capítulo V. (Resultados y discusión).....	40
Efecto sobre la viscosidad aparente.....	40
Correlación de las propiedades mecánicas mediciones del torque.....	52

Contenido	Pág
Propiedades mecánicas/correlación con los resultados de torque. _____	58
Capítulo VI. (Conclusiones y Perspectivas) _____	67
Capítulo VII. (Bibliografía) _____	69
Capítulo VIII. _____	71
Apéndice I) Polietileno _____	71
Apéndice II) Sulfato de Bario _____	80
Apéndice III) Reología _____	87
Apéndice IV) Gráficas de Viscosidades _____	88

## CAPITULO I.

### INTRODUCCION.

Actualmente, se efectúan un gran número de determinaciones reológicas y mecánicas por medio de diferentes tipos de instrumentos comerciales y de investigación a los diversos tipos de materiales poliméricos. Este tipo de pruebas son frecuentemente utilizadas en programas de control de calidad, así como para caracterizar a los diversos tipos de polímeros al igual que sus mezclas, tanto en la investigación como en la industria de los plásticos. Esto último, se realiza con el objeto de predecir la conducta de los materiales en base al análisis de los resultados experimentales de las relaciones esfuerzo/deformación.

En la actualidad, el área de los polímeros ha crecido grandemente y en particular la de los termoplásticos aplicados al campo de la medicina<sup>(1)</sup>, como es el caso del desarrollo de dispositivos intrauterinos. De aquí nace la idea de desarrollar un material compuesto de bajo costo en base a la adecuada selección de un termoplástico y una carga mineral, cuyas propiedades de flujo y físico-mecánicas sean las adecuadas para dicha aplicación.

Particularmente se plantea el desarrollo de un compuesto formado por polietileno de baja densidad (PEBD) cuya función es la de ser el elemento aglomerante y de sulfato de bario el cuál tiene la función de ser la carga mineral. La selección de estos materiales radica en el hecho de que el sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) es un material de fácil obtención con alta absorción de rayos-X, inerte al cuerpo humano y de bajo costo. El polietileno de baja densidad (PEBD) es seleccionado por sus propiedades

físico-mecánicas y de flujo y por no provocar prácticamente reacción alérgica al cuerpo humano.

En la presente investigación, realizada en el Instituto de Investigaciones en Materiales, se analizan sólo algunos aspectos del efecto del contenido de carga mineral sobre las propiedades mecánicas a la tensión, propiedades reológicas y la correlación entre ambos.

El análisis del efecto del contenido de carga mineral sobre las propiedades reológicas del polietileno de baja densidad (PEBD) se efectúa utilizando un reómetro capilar.

El efecto de la concentración (en % peso de Sulfato de Bario,  $BaSO_4$ ) en las propiedades mecánicas a la tensión (módulo elástico, cedencia, resistencia máxima a tensión y esfuerzo de ruptura) del PEBD se realiza en muestras obtenidas por extrusión. Estas propiedades se correlacionan finalmente con las condiciones de procesamiento del extrusor (RPM y Torque). Un hecho importante sobre este tipo de carga de alta densidad, es que no ha sido reportada en la literatura como aditivo en la matriz de un polímero. Consecuentemente sus propiedades reológicas y mecánicas no son conocidas.

## CAPITULO II.

### OBJETIVOS.

La presente investigación tiene por objetivo principal el describir el efecto del contenido de carga mineral sulfato de bario ( $BaSO_4$ ) en las propiedades reológicas y mecánicas del polietileno de baja densidad (PEBD) a fin de que en el futuro se planteen las bases para un probable desarrollo y utilización de ésta mezcla. Bajo éste contexto se plantean los siguientes objetivos específicos:

- A) Caracterización mecánica del material compuesto en base al contenido de carga mineral en la matriz del PEBD.
- B) Evaluación reológica de la mezcla (PEBD/ $BaSO_4$ ) en función de la concentración de carga sobre la resina.
- C) Correlación de los resultados experimentales con las condiciones de procesamiento del material.
- D) Determinación de la composición óptima del material compuesto en función de los efectos mecánicos y reológicos que causa sobre la matriz del polímero el contenido de carga mineral ( $BaSO_4$ ).
- E) Plantear algunas perspectivas sobre este material compuesto para su posible desarrollo y aplicación en un futuro en la medicina como un dispositivo mecánico.



### CAPITULO III. GENERALIDADES Y ANTECEDENTES.

El presente capítulo se concreta a establecer algunos conceptos que son empleados en el área de los polímeros cargados, así como las características de las cargas y los mecanismos de interacción con los polímeros. Particularmente se hace referencia a las propiedades del  $BaSO_4$  como carga y a las del polietileno de baja densidad PEBD como matriz.

También se resume acerca de los conceptos básicos sobre reología, propiedades mecánicas y deformación de los polímeros, haciendo énfasis en los del polietileno de baja densidad.

#### **Definición de carga.**

La carga es un material relativamente inerte que se adiciona a un polímero con el objeto fundamental de disminuir los costos de producción. Las cargas son partículas muy finas y presentan diferentes tipos de formas como la esférica, de varilla, hojuela, gránulo, hexagonal cúbica, etc.

Las cargas en general son aditivos y no se consideran como reforzantes, plastificantes o lubricantes; sin embargo las cargas modifican las propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas, etc. Por lo anterior, un polímero con carga se puede clasificar dentro de los materiales compuestos (composite). El término compuesto es usado tanto en la industria como en la investigación; y se refiere a un sistema heterogéneo formado por una mezcla ó

combinación de dos ó más macroconstituyentes que son esencialmente insolubles uno en el otro. (2)

#### **Clasificación de las cargas.**

Usualmente las cargas se clasifican de acuerdo a:

- A) Su composición química (Carbonatos, Sulfatos, Silicatos, etc.)  
Como por ejemplo  $\text{CaCO}_3$ , sílice, etc.
- B) Su origen (natural, sintético, orgánico, inorgánico, etc.)
- C) Forma física, (esférica, hojuela, varilla, etc.).
- D) Su función, (reducir los costos, modificar las propiedades mecánicas, reológicas, ópticas, eléctricas, magnéticas, etc.).

#### **Interacción polímero-carga.**

la inclusión de la carga en el polímero genera la formación de una interface carga/polímero en las que operan fuerzas interfaciales (tensión interfacial) debido a la acción de fuerzas secundarias (fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno), ó bien a fuerzas electrostáticas por la presencia de grupos polares.

En esta interacción se debe desarrollar la adhesión óptima (máxima resistencia), esto es, la formación de una interfase que permita que los esfuerzos se distribuyan uniformemente a través de todo el material y además disminuya la propagación de las fracturas, es decir, que la interfase formada adquiera la máxima durabilidad.

Pueden ocurrir varias posibles situaciones interfaciales, una de ellas que el polímero pueda rodear a las partículas pero no mojarlas ó adherirse a ellas, esto representa el peor de los casos

posibles.

También puede suceder que el polímero moje parcialmente a las partículas de la carga. Esta situación ocurre cuando existe cierto grado de aglomeración de las partículas y el polímero no puede penetrar entre ellas. El caso más deseado es cuando el polímero moja por completo a las partículas de carga.

El grado de adhesión es diferente para cada combinación de polímero/carga y por lo tanto resulta difícil predecir el mismo a priori.

En la actualidad existen varias teorías sobre adhesión: la teoría de la adsorción, la teoría de la difusión y la teoría electrostática<sup>(2)</sup>. De ellas, la primera es la de mayor aplicación en los materiales compuestos y particularmente, la cuál se aplica al sistema PEBD-BaSO<sub>4</sub>.

La teoría de la adsorción: señala que la adhesión es un proceso interfacial, en donde se manifiesta la adsorción de segmentos moleculares del adhesivo en la superficie del adherente, en el cual la interacción de las fuerzas moleculares (Van der Waals, puentes de hidrógeno, de dispersión) son responsables de la resistencia de la unión.

#### **Factores que influyen sobre la interacción polímero-carga,**

Además de la composición y naturaleza química de los componentes del sistema (polímero/carga) que determinan en primera instancia el grado de adhesión entre ellos, existen otros factores que influyen en el comportamiento o propiedades del polímero cargado, algunos de los factores que influyen sobre

las propiedades del polímero con carga son:

#### **A) Geometría y tamaño de la partícula.**

La adición de la carga al polímero en general aumenta la rigidez del polímero. El grado de rigidez es función directa del área superficial de la carga, la cuál a su vez esta determinada por tres parámetros ; tamaño, forma y porosidad de la partícula. En general polímeros cargados con partículas menores de dos micras aumentan su resistencia a la tensión y disminuyen su elongación a la fractura. Para partículas de mayor tamaño lo anterior es inconsistente<sup>(2)</sup>. En general la acción reforzante de una carga depende de; área superficial, estructura molecular y dispersión de las mismas.

Las cargas finamente divididas ya sea de materiales inorgánicos ú orgánicos produce además un efecto opacante, debido a su bajo índice de refracción. Ejemplo de estas cargas estan la mica, yeso, asbesto, etc. Además de ayudar al asentamiento del color sobre la capa pigmentada, provoca que se tenga un mejor control sobre la viscosidad.

#### **B) Concentración de la carga.**

Dado que las densidades de las diversas cargas varían ampliamente la concentración se expresa en volúmen.

Sí bien es cierto que en muchos casos las propiedades mecánicas del polímero aumentan con la concentración. Existe un punto por arriba del cual las propiedades mecánicas empiezan a decaer fuertemente con el incremento de la concentración de la carga, aumentando al mismo tiempo la porosidad del material. A

éste punto se le denomina fracción de volúmen crítico y varía de acuerdo a la naturaleza del polímero y las características de la carga.

#### **Uso ó empleo de las cargas.**

En el empleo de cargas en polímeros, resultan mínimas las limitaciones prácticas, teniéndose un sin número de combinaciones que generan productos con muy diversas características. Las cargas se aplican en termofijos, termoplásticos y hules.

#### **A) Termofijos.**

Las cargas en este tipo de polímeros son por lo general "fibras" de longitudes largas y/o cortas y cargas orgánicas tales como la harina de madera, cáscara de harina, que proporcionan al polímero una mayor resistencia al choque, mayor resistencia a la tensión, aumenta la capacidad de aislamiento y reducen sustancialmente el costo además de la temperatura de manufacturación.

En general algunas cargas dan mayor resistencia mecánica mientras otras mejorán el flujo de moldeo y dan un mejor acabado al producto.

#### **B) Termoplásticos.**

Probablemente en el mundo se utilizan aproximadamente 250 millones de libras al año de cargas en compuestos termoplásticos los cuales tienen múltiples aplicaciones.

Tradicionalmente las cargas inorgánicas como el  $\text{CaCO}_3$ , yeso, baritas, talco, etc., son utilizadas en los termoplásticos, con el objeto principal de reducir su costo, además de mejorar sus propiedades de flujo, físico-mecánicas, etc.

### C) Elástomeros.

El negro de humo es la carga más utilizada en los hules, dándole a éste mejores propiedades mecánicas. Otro tipo de carga utilizada en los hules son: silicatos, silicas, etc., las cuales funcionan también como reforzantes<sup>(4)</sup>.

### POLIETILENO.

El polietileno es uno de los polímeros de mayor desarrollo industrial en la actualidad. Su fórmula empírica:  $(-CH_2-CH_2-)_n$  indica que el polietileno consiste de un gran número de moléculas de etileno unidas entre sí las cuales conforman la (s) cadena (s) principal(es). Este número de unidades de etileno varía de cadena a cadena, obteniéndose en una muestra del polímero una distribución de moléculas de diferente longitud de cadena (y consecuentemente de peso molecular), por lo que el peso molecular y la distribución del peso molecular son parámetros que caracterizan y determinan las propiedades del polietileno. Además el PE es un polímero semicristalino, parámetro que también determina las propiedades del mismo.

En los polímeros, al igual que los materiales metálicos y cerámicos, la estructura determina las propiedades físico-mecánicas y de flujo de los mismos.

Los polímeros están formados de eslabones (monómeros) unidos por enlaces primarios los cuales constituyen las cadenas poliméricas y las cuáles a su vez están unidas entre sí por enlaces secundarios relativamente débiles.

La estructura espacial de las cadenas está determinada por el grado de flexibilidad de la misma, la cual a su vez es afectada por la presencia de grupos funcionales voluminosos (impedimento estérico), regularidad estructural de las cadenas (tacticidad), presencia de grupos específicos que produzcan interacción molecular (grupos polares)

Las técnicas utilizadas para determinar la estructura del polímero son: la técnica del infra-rojo, resonancia magnética-nuclear, difracción de rayos-X, calorimetría diferencial, mediciones mecánicas y dieléctricas, las cuales permiten también determinar las irregularidades en las cadenas tales como ramificaciones e insaturaciones<sup>(5)</sup>.

La libertad del movimiento molecular de las cadenas poliméricas (flexibilidad) determina en gran parte si un polímero es capaz de cristalizar. Cabe señalar aquí, que un polímero cristalino es un sistema de dos fases: una fase cristalina y una fase amorfa, razón por la cuál, en los polímeros nunca se alcanza un 100% de cristalinidad<sup>(6)</sup>.

Las regiones cristalinas tienen gran influencia sobre las propiedades del polímero. Un polímero cristalino tendrá cadenas con un gran empaquetamiento esto significa que tendrá una densidad mayor que la de un polímero amorfo, así mismo, el aumento del grado de cristalinidad incrementa la rigidez y resistencia del

polimero. Particularmente el PE al igual que otros polímeros semicristalinos la presencia de la fase cristalina provee al PE de una mayor resistencia mecánica en un amplio intervalo de temperaturas.

Aunado a la estructura, el peso molecular y la distribución de pesos moleculares (DPMD) en el polímero, son los factores que determinan básicamente las propiedades físicas, mecánicas y de flujo de los polímeros.

Desde un punto de vista más práctico los parámetros básicos usados para caracterizar polietileno son: el índice del fundido, la densidad, ensayos mecánicos a tensión y pruebas reológicas (reometría).

En el polietileno, la densidad es función de la cristalinidad ó empaquetamiento molecular del mismo; por lo cual es muy usual referirse a la densidad más que a la cristalinidad en el PE. De hecho se han propuesto relaciones cuantitativas que expresa el porcentaje de cristalinidad en función de la densidad, como la siguiente expresión<sup>(2,5)</sup>:

$$c = \frac{d - d_a}{d_c - d_a} \times 100$$

Donde : "c" es el % de cristalinidad, "d" es la densidad media, "d<sub>a</sub>" la densidad de la fase amorfa (0.85 g/cm<sup>3</sup> a 25 °C) y "d<sub>c</sub>" la densidad de la fase cristalina (1.000 g/cm<sup>3</sup>, valor determinado a temperatura ambiente) determinada por métodos de rayos-X.

Por otra parte, el grado de cristalinidad del PE es función del número ramificaciones formadas a lo largo de las cadenas principales. A medida que aumentan éstas menor es la cristalinidad. Un elevado número de ramificaciones transforma al



polietileno en un material amorfo. Cuando se manufactura el PE a elevadas presiones presenta dos ramificaciones por cada 100 átomos de carbono, implicando una cristalinidad aproximadamente de un 50% y dependiendo del tipo y grado de polimerización, las ramificaciones producidas afectan la cristalinidad variando ésta, desde 35 a 75 % . Cuando se polimeriza a bajas presiones se producen de 0.5 - 0% de ramificaciones por cada 100 átomos de carbono, variando la cristalinidad de 80 - 90% .

Si el polietileno no presentara ninguna ramificación las cadenas principales se alinearían paralelamente una tras de otra formando una estructura cristalina. Esta estrechez entre las cadenas empacadas favorece el desarrollo de las fuerzas intermoleculares (Van der Waals) originando un material altamente rígido. El polietileno de alta densidad (PEAD) presenta un mínimo de ramificaciones, su cristalinidad es aproximadamente un 95% , razón por la que es conocido como polietileno lineal y de la familia de los polietilenos es el más rígido.

Debido a las ramificaciones producidas en los centros reactivos de las cadenas, el empaquetamiento es inhibido, por lo que la densidad (masa/unidad volumen) del polímero se reduce.

El polietileno de baja densidad presenta muchas ramificaciones a través de sus cadenas principales. Estas ramificaciones reducen el efecto de las fuerzas intermoleculares produciendo con esto un material blando y más flexible.

La Sociedad Americana de pruebas de materiales (ASTM), clasifica los polietilenos en cuatro categorías en función de su densidad<sup>(7)</sup>:

Tipo	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	
I-----	0.910 - 0.925	LDPE
II-----	0.926 - 0.940	MDPE
III-----	0.941 - 0.960	HDPE Copolímero.
IV-----	0.961 - .....	HDPE Homopolímero

**ÍNDICE DEL FUNDIDO.**

El índice del fundido es un indicador de la longitud de la cadena promedio o peso molecular del material (PMD). Indica también de una manera estimativa la procesabilidad del material.

Bajos pesos moleculares (PMD) y elevados índices del fundido (MI) es un indicativo que el material es relativamente fácil de procesar. En cambio con elevados PM y bajos MI indican un material difícil de procesar o de mayor resistencia al flujo.

El índice del fundido se mide en aparatos como medidores de flujo y reómetros rotacionales.

La ASTM especifica el método estandar para medir el flujo de polimeros . La prueba se efectúa midiendo la cantidad de resina ( en gr.) que fluye a través de un orificio de dimensiones especificadas y durante un tiempo dado. Cuando esta prueba se refiere al polietileno el flujo es conocido como "índice de fundido" (MI)<sup>(8)</sup>.

Así los índices del fundido recomendados para manufacturar los distintos polimeros por los diferentes procesos son los siguientes:

proceso.	Intervalo del índice del fundido.
	(gr / 10 min)
Moldeo por inyección	5.0 - 100
Moldeo rotacional	5.0 - 20
Extrusión de películas	0.5 - 8
Moldeo por soplado	0.1 - 1
Extrusión de perfiles	0.1 - 1

De acuerdo a la norma del ASTM D-1238-575 los polietilenos se pueden clasificar en cinco grados dependiendo de su índice de fundido:

- Grado 1 : arriba de 25 (gr/10 min)
- Grado 2 : máximo 25        "
- Grado 3 : máximo 10       "
- Grado 4 : máximo 1        "
- Grado 5 : Máximo 0.3      "

En las siguientes tablas (A, B, y C) se presentan las propiedades del polietileno de baja, media y alta densidad respectivamente<sup>(5)</sup>.

TABLA A.

**PROPIEDADES DEL PEBD.**  
(Polietileno de baja densidad)

Propiedades	ASTM.	PEBD
Efecto de ácido débil		resistente
Efecto de ácido fuerte		atacado por ácidos oxidantes.

Efecto de bases débiles.....	resistente
Efecto de bases fuertes.....	"
Resistencia arco , ver.....	D 405..... 135-160
Temperatura vitrea °C .....	D 745..... -80 a -55
Rapidez de quemado .....	D 635..... muy lento.
Punto de fusión cristalino, °C.....	108 - 126
Temperatura de fusión:	
@ 85 psi, °F.....	D 648..... 100 - 121
Densidad, g/cm <sup>3</sup> .....	D 702..... 0.915 - 0.965
Constante dieléctrica.....	D 150
60 - 100 ciclos.....	2.25 - 2.35
10 <sup>6</sup> ciclos.....	2.25 - 2.35
Resistencia dieléctrica:	
corto tiempo, V/ml.....	D 149..... 460 - 700
Resistencia dieléctrica:	
de etapa en etapa, V/ml.....	D 149..... 420 - 700
Factor de disipación.....	D 150
60 - 100 ciclos.....	<5*10 <sup>-4</sup>
10 <sup>6</sup> ciclos.....	<5*10 <sup>-4</sup>
% elongación.....	D 638..... 90 - 800
Permeabilidad a gases.....	1
Dureza, Rockwell.....	A 785..... D41-D46
Capacidad calorífica, cal/°C g.....	0.55
Resistencia al calor, °F.....	180 - 212
Resistencia al impacto:	
ft-lb/in .....	D 256..... > 16
Indice del fundido, g/10min	D 1238..... 0.2 - 30

Encogimiento por moldeo:

in/in ..... 0.015 - 0.050

Peso molecular:

peso-promedio .....  $\approx 3 \times 10^5$

Efecto de disolventes:

orgánicos ..... Resistente abajo de 60°C

Índice de refracción:

$\eta_D^{25}$  ..... 1.51

Efecto de la luz solar ..... Oscuro

Resistencia al impacto en:

tensión, ft-lb/in<sup>2</sup> ..... D 1822 ..... 180

Módulo de tensión, 10<sup>5</sup>psi ... D 638 ..... 0.17 - 0.35

Resistencia a tensión, psi .. D 638 ..... 1000 - 2300

Expansión térmica, 10<sup>-5</sup>/°C ..... 16 - 18

Resistividad, ohm-cm<sup>-1</sup> :

@ 50% rh y 23°C ..... D 257 .....  $> 10^{15}$

Temperatura de moldeo:

por compresión, °F ..... 275 - 350

Presión de moldeo:

por compresión, psi ..... 100 - 800

Temperatura de moldeo:

por inyección, °F ..... 300 - 700

Presión de moldeo:

por inyección, psi ..... 8000 - 30000

TABLA B.

PROPIEDADES DEL PEMD.  
(polietileno de densidad media)<sup>(5)</sup>.

Propiedades	ASTM.	PEMD
Efecto de ácido débil		resistente
Efecto de ácido fuerte		atacado por ácidos oxidantes.
Efecto de bases débiles.....		resistente
Efecto de bases fuertes.....		"
Resistencia arco , ver.....	D 408.....	135-180
Temperatura vítrea °C .....	D 748.....	-80 a -85

Encogimiento por moldeo:

in/in ..... 0.018 - 0.050

Peso molecular:

peso-promedio .....  $\approx 3 \times 10^5$

Efecto de disolventes:

orgánicos ..... Resistente abajo de 80°C

Indice de refracción:

$\eta_D^{25}$  ..... 1.51

Efecto de la luz solar ..... Oscuro

Resistencia al impacto en:

tensión, ft-lb/in<sup>2</sup> ..... D 1822 ..... 180

Módulo de tensión, 10<sup>6</sup>psi ...D 638..... 0.17 - 0.35

Resistencia a tensión, psi ..D 638..... 1000 - 2300

Expansión térmica, 10<sup>-5</sup>/°C ..... 18 - 18

Resistividad, ohm-cm<sup>-1</sup> :

@ 50% rh y 23°C .....D 257.....  $> 10^{16}$

Temperatura de moldeo:

por compresión, °F ..... 275 - 350

Presión de moldeo:

por compresión, psi ..... 100 - 800

Temperatura de moldeo:

por inyección, °F ..... 300 - 700

Presión de moldeo:

por inyección, psi ..... 8000 - 30000

TABLA B.

PROPIEDADES DEL PEMD.  
(polietileno de densidad media)<sup>(5)</sup>.

Propiedades	ASTM.	PEMD
Efecto de ácido débil		resistente
Efecto de ácido fuerte		atacado por ácidos oxidantes.
Efecto de bases débiles.....		resistente
Efecto de bases fuertes.....		"
Resistencia arco, ver.....	D 495.....	135-160
Temperatura vítrea °C.....	D 746.....	-80 a -55
Rapidez de quemado.....	D 635.....	muy lento.
Punto de fusión cristalino, °C.....		108 - 126
Temperatura de fusión:		
@ 56 psi, °F.....	D 649.....	100 - 121
Densidad, g/cm <sup>3</sup> .....	D 792.....	0.915 - 0.965
Constante dieléctrica.....	D 150	
60 - 100 ciclos.....		2.25 - 2.35
10 <sup>d</sup> ciclos.....		2.25 - 2.35
Resistencia dieléctrica:		
corto tiempo, V/mil.....	D 149.....	480 - 700
Resistencia dieléctrica:		
de etapa en etapa, V/mil.....	D 149.....	420 - 700
Factor de disipación.....	D 150	
60 - 100 ciclos.....		<5*10 <sup>-4</sup>
10 <sup>d</sup> ciclos.....		<5*10 <sup>-4</sup>



% elongación.....	D 638.....	90 - 800
Permeabilidad a gases.....		1
Dureza, Rockwell.....	A 785.....	D41-D48
Capacidad calorífica, cal/°C g .....		0.55
Resistencia al calor, °F .....		180 - 212
Resistencia al impacto:		
ft-lb/in .....	D 256.....	> 16
Indice del fundido, g/10min .....	D 1238.....	0.2 - 30
Encogimiento por moldeo:		
in/in .....		0.018 - 0.050
Peso molecular:		
peso-promedio .....		$\approx 3 \times 10^5$
Efecto de disolventes:		
orgánicos .....		Resistente abajo de 80°C
Indice de refracción:		
$\eta_D^{25}$ .....		1.51
Efecto de la luz solar .....		Obscuro
Resistencia al impacto en:		
tensión, ft-lb/in <sup>2</sup> .....	D 1822.....	180
Módulo de tensión, 10 <sup>4</sup> psi .....	D 638.....	0.17 - 0.35
Resistencia a tensión, psi .....	D 638.....	1000 - 2300
Expansión térmica, 10 <sup>-5</sup> /°C .....		16 - 18
Resistividad, ohm-cm <sup>-1</sup> :		
@ 50% rh y 23°C .....	D 257.....	> 10 <sup>16</sup>
Temperatura de moldeo:		
por compresión, °F .....		275 - 350
Presión de moldeo:		

por compresión, psi ..... 100 - 800  
 Temperatura de moldeo:  
 por inyección, °F ..... 300 - 700  
 Presión de moldeo:  
 por inyección, psi ..... 8000 - 30000

**TABLA C.**

**PROPIEDADES DEL PEAD.**  
 (polietileno de alta densidad)<sup>(5)</sup>.

Propiedades	ASTM.	PEMD
Efecto de ácido débil		muy resistente
Efecto de ácido fuerte		ligeramente atacado por ácidos oxidantes.
Efecto de bases débiles.....		muy resistente
Efecto de bases fuertes.....		muy resistente
Resistencia arco , ver.....	D 408.....	
Temperatura vítrea °C .....	D 748.....	<-140 a - 100
Rapidez de quemado .....	D 835.....	muy lento.
Punto de fusión cristalino, °C.....		128 - 136
Temperatura de fusión:		
@ 86 psi, °F.....	D 848.....	140 - 180
Densidad, g/cm <sup>3</sup> .....	D 792.....	0.941 - 0.983
Constante dieléctrica.....	D 150	
60 - 100 ciclos.....		2.25 - 2.35
10 <sup>6</sup> ciclos.....		2.25 - 2.35

Resistencia dieléctrica:

corto tiempo, V/mil.....D 149..... 4500 - 500

Resistencia dieléctrica:

de etapa en etapa, V/mil.....D 149..... 4400 - 500

Factor de disipación.....D 150

60 - 100 ciclos.....  $< 5 \times 10^{-4}$

$10^6$  ciclos.....  $< 5 \times 10^{-4}$

% elongación.....D 638..... 15 - 100

Permeabilidad a gases..... 1/3

Dureza, Rockwell.....A 785..... D60 - D7045

Capacidad calorífica, cal/°C g ..... 0.58

Resistencia al calor, °F ..... 250

Resistencia al impacto:

ft-lb/in .....D 236..... 1.5 - 20

Índice del fundido, g/10min D 1238..... 0.1 - 4

Encogimiento por moldeo:

in/in ..... 0.020 - 0.050

Peso molecular:

peso-promedio .....  $\approx 1.25 \times 10^5$

Efecto de disolventes:

orgánicos ..... Resistente abajo de 80°C

Índice de refracción:

$\eta_D^{25}$  ..... 1.541

Efecto de la luz solar ..... Amarillo

Resistencia al impacto en:

tensión, ft-lb/in<sup>2</sup> ..... D 1822..... 60

Módulo de tensión,  $10^6$ psi ...D 638..... 0.60 - 1.50

Resistencia a tensión, psi ..D 638..... 3100 - 5500

Expansión térmica,  $10^{-5}/^{\circ}\text{C}$  ..... 11 - 13

Resistividad,  $\text{ohm-cm}^{-1}$  :

@ 50% rh y  $23^{\circ}\text{C}$  .....D 257.....  $> 10^{16}$

Temperatura de moldeo:

por compresión,  $^{\circ}\text{F}$  ..... 300 - 450

Presión de moldeo:

por compresión, psi ..... 500 - 800

Temperatura de moldeo:

por inyección,  $^{\circ}\text{F}$  ..... 300 - 600

Presión de moldeo:

por inyección, psi ..... 10000 - 20000

En el apéndice I se reportan las propiedades y algunos datos sobre producción, consumo y usos del polietileno.

#### COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DEL POLIETILENO.

Es de gran interés conocer las propiedades de flujo de los polietilenos fundidos para entender su comportamiento durante su procesado.

Los polietilenos presentan desviaciones del flujo ideal ó newtoniano, mostrando un comportamiento viscoelástico no ideal, por lo que la viscosidad es típicamente usada para medir la resistencia al flujo de los polímeros fundidos.

Deberá notarse que el polímero exhibe propiedades elásticas y viscosas. Esto es evidente en el hinchamiento del polímero fundido al salir del dado en la extrusión, comportamiento que resulta de la recuperación de la energía elástica almacenada.

La viscosidad del polímero fundido es la pendiente de la curva esfuerzo de corte ( $\tau$ ) vs rapidez de corte ( $\dot{\gamma}$ ) ( $\eta = d\tau/d\dot{\gamma}$ ). La cantidad " $\tau/\dot{\gamma}$ " es la viscosidad absoluta " $\eta$ " para un líquido newtoniano y " $\eta_a$ " es la viscosidad aparente para un líquido no-newtoniano. La viscosidad cinemática " $\nu$ " es el coeficiente de la viscosidad dividido entre la densidad " $\nu = \eta/\rho$ ". Las unidades más comunes de la viscosidad  $\eta$  son: Dina-seg/cm<sup>2</sup> ó g/cm-seg, la cual es llamada poise y que es expresada en centipoise cP. En el sistema internacional de unidades S.I. las unidades en que se expresa la viscosidad es el Pascal-seg (Pa-seg) y el mPa-seg (1 mPa-seg = 1 cP). En esta misma forma las unidades del esfuerzo de corte ( $\tau$ ) son: Dina/cm<sup>2</sup>, las cuales son reemplazadas por pascales (Pa) (1 Pa = 10 Dina/cm<sup>2</sup>) y Pa = Nw/m<sup>2</sup>. Las unidades de rapidez de corte son seg<sup>-1</sup> en ambos sistemas. Las unidades comunes de la viscosidad cinemática  $\nu$  son: los stokes (St) y centi-stokes (cSt) y sus unidades en el S.I. son: cm<sup>2</sup>/seg y mm<sup>2</sup>/seg<sup>(6)</sup>.

Para PE lineales fundidos la viscosidad fundida se incrementa (el índice del fundido disminuye) con el incremento del peso molecular. Una estrecha distribución de pesos moleculares incrementa la dependencia de la viscosidad con la rapidez de corte. Lo anterior es inconsistente para PE ramificados. La dependencia de la viscosidad fundida con polímeros de ramificaciones cortas es ligeramente menor comparada con la de los polímeros con ramificaciones de cadena larga.

La viscosidad fundida es también función de la temperatura, presión, rapidez de flujo, además del peso molecular del polímero y de la estructura.

La viscosidad fundida depende de la temperatura, sólo arriba de la temperatura de transición vítrea  $T_g$  y el comportamiento de la viscosidad fundida con la temperatura sigue un comportamiento tipo Arrhenius dada por la siguiente ecuación<sup>(10)</sup>:

$$\ln (\eta / \eta_r) = (E / R) (1/T - 1/T_r)$$

Donde:

$\eta_r$  = Viscosidad de referencia.

E = Energía de activación (8 - 50 Kcal/mol).

R = 1.987 cal/g mol·K .

El aumento de la compresión en un fundido reduce el volumen libre implicando un aumento de la viscosidad<sup>(9)</sup>. Por lo tanto la presión también afecta a la viscosidad fundida y esta dada por la siguiente expresión<sup>(10)</sup>:

$$\ln (\eta / \eta_r) = \beta (P - P_r)$$

Donde:

$\beta$  = Es el coeficiente de presión cuyos valores típicos son del orden de  $0.8 \times 10^{-4}$  a  $3.4 \times 10^{-4}$ .

P = Presión (Psi).

La viscosidad al graficarse vs la rapidez de corte predice como un polímero debe emplearse en determinado proceso, equipo y las condiciones a las cuales debe de procesarse, es decir, las curvas de flujo son utilizadas para expresar el comportamiento reológico de los polímeros.

En los polímeros fundidos su viscosidad ( $\eta$ ) disminuye con el aumento de la rapidez de corte ( $\dot{\gamma}$ ), observándose efectos de generación de calor y degradación del polímero a elevada rapidez de corte.

En el límite de bajo corte (viscosidad de corte cero  $\eta_0$ ) en polímeros fundidos, la viscosidad se puede relacionar con el peso molecular promedio, como en el caso de las relaciones dadas en soluciones concentradas.

Cuando se elabora una gráfica de viscosidad ( $\eta$ ) vs rapidez de corte ( $\dot{\gamma}$ ) se forman tres regiones. A bajos valores de  $\dot{\gamma}$ , la viscosidad es independiente de  $\dot{\gamma}$ . Esta región es conocida como el límite inferior de la región newtoniana. En el rango medio de valores de  $\dot{\gamma}$  la relación entre la viscosidad y la rapidez de corte sigue una expresión potencial. Y finalmente a elevados valores de  $\dot{\gamma}$  la viscosidad vuelve a ser independiente de la rapidez de corte. Esta zona es conocida como la región newtoniana superior.

Muchos modelos de flujo han sido reportados para dar tratamiento a los datos experimentales y describir el comportamiento de flujo.

Al analizar un proceso, es necesario considerar alguna dependencia funcional de la viscosidad aparente ( $\eta_a$ ) en función de la rapidez de corte ( $\dot{\gamma}$ ) como una aproximación conveniente. El  $\log \eta_a$  en la región de corte delgado puede ser considerada como una función lineal del  $\log \dot{\gamma}$ . Este modelo es representado por la ley de la potencia (ecuación de Oswald) dada por la siguiente expresión:

$$\eta(\dot{\gamma}) = m \dot{\gamma}^{n-1}$$

Donde los parámetros  $m$  y  $n$  son los llamados índices de consistencia y de potencia respectivamente. Para flujos de corte delgado  $n < 1$ . En el límite de flujo newtoniano  $n = 1$  y por lo tanto la  $\eta_a$  es igual a la viscosidad absoluta.

Es importante para realizar la representación del flujo viscoso por medio de la ecuación de la ley de potencia para un polímero de un peso molecular determinado y a una temperatura dada, fijar los límites del rango de rapidez de corte.

Para un mejor ajuste en un rango mucho más amplio deben obtenerse ecuaciones que contengan parámetros empíricos adicionales como en el caso de la ecuación de Ellis, en la cual la  $\eta_a$  es expresada como función de esfuerzo de corte ( $\tau$ ) y de  $\eta_0$  ( $\eta_0$  es el valor de la viscosidad cuando  $\dot{\gamma} \rightarrow 0^{(10)}$ ).

$$\eta(\tau) = \eta_0 / [1 + \tau / \tau_{1/2}]^{\alpha - 1}$$

Donde  $\tau_{1/2}$  es el valor observado a  $\eta_0 / 2$  y  $\alpha - 1$  es la pendiente de la gráfica de  $(\eta/\eta_0) - 1$ , vs  $\tau / \tau_{1/2}$ .

La incorporación de  $\eta_0$  extiende el rango de la ecuación desde bajos valores de  $\dot{\gamma}$  a la región de corte delgado.

Para un amplio rango de  $\dot{\gamma}$ , la viscosidad puede ser evaluada la ecuación de Carreau, dada por la siguiente ecuación:

$$(\eta - \eta_\infty) / (\eta_0 - \eta_\infty) = [1 + (\lambda \dot{\gamma})^2]^{n-1/2}$$

Donde  $\lambda$  es un parámetro empírico obtenido a partir de los datos experimentales y "n" es el índice de la ley de potencia. Por convención para un buen ajuste usualmente  $\eta_\infty$  es igual a cero y  $\eta_0$  es la viscosidad a  $\lim \dot{\gamma} \rightarrow 0$

Aunque la ecuación de Ellis y de Carreau permiten un buen ajuste de los datos experimentales en un amplio intervalo de  $\dot{\gamma}$ , no garantizan una buena proyección de diferentes condiciones del proceso<sup>(9,10,11)</sup>.

En la tabla I se presentan los diferentes modelos que pueden ser aplicados en la zona de bajo corte en los cuales los efectos



de dependencia del tiempo no existen. Estos modelos son aplicables a un sin número de materiales poliméricos, en los cuales a elevadas  $\dot{\gamma}$  tienden al límite de la viscosidad newtoniana.

A rapidez de corte intermedias, la ley de la potencia de Casson es utilizada. Para bajas rapidez de corte, la viscosidad de estos materiales es independiente de la misma (límite inferior de la región newtoniana). La ley de la potencia y la ecuación de Casson son modelos que reproducen con buena aproximación los resultados experimentales de estos materiales. El modelo de Williamson y el de Cross se utilizan en sistemas con límites de corte bajos y altos con comportamiento de viscosidad newtoniana. Muchos de los modelos son aproximaciones y son poco precisos, si se extienden a altas rapidez de corte, se causan serios errores también al extrapolar los datos fuera de las determinaciones del intervalo experimental.

Los fluidos no-newtonianos (pseudoplásticos y dilatantes) se caracterizan por la medición de la viscosidad ó esfuerzo de corte a diferentes valores de rapidez de corte. La cantidad medida puede ser graficada vs la rapidez de corte para identificar el comportamiento.

Los modelos de flujo se prueban gráficamente al graficarse por ejemplo: log esfuerzo de corte ( $\tau$ ) vs log rapidez de corte ( $\dot{\gamma}$ ) para el modelo de la ley de la potencia,  $\tau^{1/2}$  vs  $\dot{\gamma}^{1/2}$  para el modelo de Casson, etc.

Tabla I.

Modelo	Ecuación de flujo.
Newtoniano	$\tau = \eta \dot{\gamma}$ .
Cuerpo plástico ó Bingham	$\tau - \tau_0 = \eta \cdot \dot{\gamma}$ .
Ley de potencia	$\tau = k  \dot{\gamma} ^n$ .
Ley de potencia con punto de cedencia	$\tau - \tau_0 = k  \dot{\gamma} ^n$ .
Fluido de Casson	$\dot{\tau}^{1/2} - \tau_0^{1/2} = \eta_\infty^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$ .
Williamson	$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) / (1 +  \tau  / \tau_{rel})$ .
Cross y williamson corregida	$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) / (1 + \alpha \dot{\gamma}^n)$ .

Los métodos experimentales para medir la viscosidad fundida de los polímeros son variados. La técnica más comunmente utilizada es la extrusión por capilar. También es empleado el método rotacional y las mediciones de corte oscilatorio que determinan además parámetros elásticos.

En el apéndice III se presenta mayor información sobre métodos, instrumentos y clasificación de los materiales desde el punto de vista reológico.

#### RESPUESTA ELÁSTICA.

Una característica única e importante de los flujos poliméricos es su respuesta elástica. Cualitativamente la respuesta elástica es considerada como una manifestación de la recuperación elástica de los fluidos poliméricos que han sido sujetos a deformaciones de corte.

Cuantitativamente la respuesta elástica puede ser expresada en términos de esfuerzos normales. La representación matemática de

los esfuerzos normales es representada por un tensor de segundo orden, el cuál es una matriz de 3X3 con 9 componentes. Tres de los cuales corresponden a los esfuerzos normales ( $\sigma$ ).

Para un sistema de coordenadas arbitrarias con ejes 1, 2, y 3 el tensor de esfuerzos puede ser representado por la siguiente ecuación<sup>(10)</sup>:

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix}$$

El 1° y 2° subíndice de cada componente del esfuerzo ( $\sigma_{ij}$ ) en la matriz se refiere a la dirección del vector de la fuerza actuante y a la normal del plano en la cuál actúa esta fuerza respectivamente. El tensor de esfuerzos es simétrico lo cuál significa que  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$  por lo tanto existen 6 componentes independientes. Las componentes de los esfuerzos normales son las que caen en la diagonal de la matriz, es decir, cuando  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$  ( $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$ ). Cuando consideramos los esfuerzos normales es conveniente definir dos diferencias de esfuerzos normales, las cuales al igual que la  $\eta_a$  dependen de la  $\dot{\gamma}$  y están dadas por las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \sigma_{11} - \sigma_{22} &= p_{12} (\dot{\gamma})^2 \\ \sigma_{22} - \sigma_{33} &= p_{23} (\dot{\gamma})^2 \end{aligned}$$

La primera expresa la primera diferencia de esfuerzos normales y la segunda expresa la segunda diferencia de esfuerzos normales.

Los parámetros  $p_{12}$  y  $p_{23}$  son los coeficientes de la primera y segunda diferencia de esfuerzos normales, los cuales son también función de la  $\dot{\gamma}$ .

Estos parámetros conjuntamente con la  $\eta_a$  constituyen las tres funciones materiales que determinan la respuesta completa de un fluido polimérico. En términos de magnitud y significado de procesamiento la primera diferencia de esfuerzos normales es la más importante y es la responsable del inchamiento observado en el extruido.

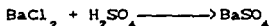
Por comparación la segunda diferencia de esfuerzos normales, es más pequeña alrededor del 15% con respecto a la primera diferencia de esfuerzos normales. Ambas diferencias de esfuerzos normales pueden ser medidas por instrumentos como el de cono y plato y el de platos paralelos. Los cuales tienen transductores de fuerza sensitivos montados en tres direcciones ortogonales al plano de corte, tales reómetros operan a  $\dot{\gamma}$  mucho más pequeña que las observadas en los procesos típicos de extrusión<sup>(10)</sup>.

### SULFATO DE BARIO.

Sulfato de Bario,  $BaSO_4$ , es un cristal con estructura ortorrómbica, incoloro, con una temperatura de fusión de  $1580^\circ C$ ; y una gravedad específica de 4.3- 4.5 g/ml, su dureza es de 3.0-3.5 mhos, índice de refracción  $n=1.64$ , presenta varios colores que van desde el blanco, gris, negro, rojo, amarillo, verde, el cual depende de las impurezas (las más importantes son  $Fe_2SO_3$ ,  $SiO_2$ , y  $SrSO_4$ ), contenidas en la barita. De las cuales todas están consideradas en la determinación del grado químico de la barita. Es soluble en ácido Sulfúrico concentrado y al diluirlo en agua reprecipita el sulfato de bario. No es tóxico; es un usual antidoto contra la picadura de animales ponsoñosos administrándose

como sulfato de sodio,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , o sulfato de magnesio,  $\text{MgSO}_4$ . En la medicina el sulfato de bario es ampliamente utilizado como agente opacante en estudios radiológicos.

El grado médico del sulfato de bario puede ser producido por cualquiera de las siguientes reacciones:



Este grado médico del sulfato de bario precipitado, pasa por pruebas de control de calidad hechas con el propósito de comprobar si esta libre de sales de bario; sulfuros, fosfatos, arsénico, metales pesados, acidez y alcalinidad<sup>(12)</sup>.

En el apéndice II se presentan la producción y consumo mundial y nacional, así como algunos usos del  $\text{BaSO}_4$ .

## CAPITULO IV.

### DISEÑO DEL PROGRAMA EXPERIMENTAL.

Dentro del trabajo experimental, se realizó primeramente la caracterización de las materias primas: PEBD y del  $\text{BaSO}_4$ . Posteriormente se procedió a definir el método y condiciones de mezclado de éstos materiales. Finalmente se determino el número de formulaciones a evaluar y los métodos y condiciones para la determinación de las propiedades de flujo y las propiedades mecánicas.

Las formulaciones preparadas para evaluar sus propiedades reológicas y mecánicas (mezclas de PEBD/ $\text{BaSO}_4$ ) fueron un total de diez, en las cuales la concentración de  $\text{BaSO}_4$  fue variada del 0% al 18% en peso

#### MATERIALES.

En el presente trabajo se utilizó polietileno de baja densidad (PEBD) en forma de polvo fino, con un tamaño de partícula menor a  $77 \mu\text{m}$ , del tipo I, clase A, grado seco, y con una densidad media " $\rho$ " de  $0.918 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$  determinada por picnometría empleando como líquido de inmersión benceno, a una temperatura de  $24 \pm 1^\circ\text{C}$ . El sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) fue utilizado en forma de polvo, blanco, diámetro de partícula menor a  $77 \mu\text{m}$ , una densidad media de  $4.468 \pm 0.001 \text{ g/ml}$  (determinada por picnometría, utilizando también benceno como líquido de inmersión.).

## PREPARACIÓN DE MEZCLAS.

El mezclado de PEBD con  $\text{BaSO}_4$  se realizó sin la adición de ningún tipo de aditivo, antioxidante, estabilizadores ó lubricantes. Las diversas mezclas de PEBD- $\text{BaSO}_4$  se efectuaron utilizando una mezcladora planetaria (Hobart) bajo las siguientes condiciones de operación:

Velocidad de mezclado  $V_M = 62$  RPM

Temperatura de mezclado  $T_M = 23 - 25^\circ\text{C}$

Tiempo de mezclado  $\theta_M = 15$  min.

## DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE FLUJO.

La medición de las propiedades de flujo se efectuarán en un Reómetro capilar (Modelo 1125), bajo las siguientes condiciones de operación :

Temperatura promedio del barril  $T_B = 170^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$

Relación del capilar  $L/D \cong 67$  Velocidad de prueba  $V_p = 30, 50, 100, 200, 300, 400$  y  $500$  mm/min. Las cuales corresponden respectivamente a las siguientes:

Rapidez de corte  $\dot{\gamma} = 809.45, 1349.09, 2698.18, 5396.36, 8094.54, 10792.72$  y  $13490.90 \text{ seg}^{-1}$ .

La metodología seguida para medir las propiedades de flujo es la siguiente: el barril es cargado, compactando perfectamente el material dentro del mismo y dando un tiempo de espera ( $3 \pm 1$  min) para asegurar que el material este totalmente fundido.

Posteriormente se efectúa la extrusión del fundido a temperatura constante a través del capilar, realizando la respectiva medición de la carga ( Kg) requerida para mantener un

flujo constante.

Los cálculos de los esfuerzos de corte ( $\sigma$ ) y rapidez de corte ( $\dot{\gamma}$ ) se efectuarán en base a las siguientes expresiones<sup>(11)</sup>:

a) Esfuerzo de Corte  $\sigma_c =$  Pascales Pa

$$\sigma = (F * \phi_c / \pi * \phi_b * L_c) * 8.98 * 10^8$$

b) Rapidez de Corte  $\dot{\gamma} = \text{seg}^{-1}$

$$\dot{\gamma} = 2/15 * (\phi_b^3 / \phi_c^3) * V$$

Donde:

F = Fuerza. (lb<sub>fza</sub>)

$L_c$  = Longitud del capilar (2.004 in)

$\phi_c$  = Diámetro del capilar. (0.03 in)

$L_b$  = Longitud del vástago. (15 7/8 in)

$\phi_b$  = Diámetro del vástago. (0.373 in)

$L_B$  = Longitud del barril. (15 7/16 in)

$\phi_B$  = Diámetro del barril. (0.373 in)

V = Velocidad (in/min).

#### PREPARACIÓN DE MUESTRAS EXTRUIDAS Y DETERMINACIONES REOLÓGICAS.

En esta etapa del trabajo las muestras elaboradas se extruyeron en un equipo de laboratorio (Haake Rheometrix 400) a las siguientes condiciones de operación:

Velocidad de extrusión  $V_E = 32, 64, \text{ y } 100 \text{ RPM.}$

Temperatura promedio  $T_M = 170^\circ\text{C}$

Tiempo de extruido  $\theta = 5 - 15 \text{ min.}$

Cada una de las formulaciones se extruyo a 32, 64 y 100 RPM efectuandose las respectivas mediciones del "torque" cada minuto.

En el proceso de extrusión se obtuvieron láminas delgadas.



con un espesor de  $35$  a  $135 \pm 0.001$  mm, con las cuales se procedió a elaborar las probetas de cada una de las muestras para determinar sus propiedades mecánicas a la tensión.

#### ELABORACIÓN DE LAS PROBETAS.

La elaboración de las microprobetas para su ensayo a tensión, mismas que se llevarán a cabo de acuerdo al código ASTM norma D 1708-66. Se obtuvieron 20 microprobetas, diez en dirección al eje principal de las láminas extruidas y diez en dirección perpendicular al eje, por cada formulación extruida a diferente composición y velocidad de extrusión.

#### DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS.

La realización de las pruebas a tensión se efectuaron en base a los métodos de diseño y prueba del código ASTM norma D 638-68, empleando una máquina Instrón modelo 1125. Las condiciones de operación a las que se efectuaron estos ensayos a tensión fueron:

Temperatura de operación  $T_o = 23 \pm 4^\circ\text{C}$

Velocidad de deformación  $V_D = 50$  mm/min.

Sensibilidad del aparato  $S_A = 0.5$  kg.

Velocidad de gráfica = 50 mm/min.

Capacidad de la celda sensora = 50 Kg.

Las propiedades mecánicas determinadas en los ensayos de tensión uniaxial fueron: módulo elástico, esfuerzo de cedencia, resistencia máxima a la tensión y esfuerzo de ruptura.<sup>(19)</sup>

La Figura 1 a muestra esquemáticamente la curva típica producida por este material. En ella se gráfica la carga (F) vs el

cambio de longitud ( $l_f - l_0$ ).

Los puntos señalados A, B, C, corresponden al punto de cedencia, punto de deformación máxima y al punto de fractura respectivamente. Esta curva es transformada a una curva de esfuerzo ingenieril ( $\sigma$ ) vs deformación ( $\epsilon$ ) (vease Fig. 1b). Donde el esfuerzo ingenieril ( $\sigma$ ) se determina dividiendo la carga (F) entre el área transversal inicial de la probeta ( $A_0$ ) y la deformación se obtiene dividiendo el incremento de longitud entre la longitud inicial de la probeta ( $\epsilon = (l_f - l_0) / l_0$ ).

Los puntos A', B', C' correspondientes a la Figura 1 b corresponden al:

esfuerzo de cedencia ( $\sigma_c = F_c / A_0$ ).

esfuerzo máximo a la tensión ( $\sigma_T = F_T / A_0$ ).

y esfuerzo de ruptura ( $\sigma_R = F_R / A_0$ )

El módulo elástico se determinó mediante el método del MAL (límite de precisión del módulo) que es definido como la deformación a la cual el módulo secante ha disminuido 0.85 veces del módulo inicial. Al determinar la deformación por el método del MAL este varía de plástico a plástico y va de 0.75-2.0%. Este método es independiente de la deformación y temperatura. La Fig. 2 muestra esquemáticamente la determinación de este módulo<sup>(49)</sup>.

Existen otros procedimientos para determinar el módulo elástico como:

El módulo inicial que se determina con la pendiente de la tangente a la curva esfuerzo vs deformación, la cual parte del origen. Este método es rápido para evaluar el módulo pero produce resultados con baja precisión.

El "módulo secante" se determina con la pendiente de la recta que parte del origen a un punto de la curva, que corresponde generalmente a una deformación dada (1-1.5%). Este método es frecuentemente utilizado, pero es muy sensible a la rapidez de deformación y temperatura<sup>(18)</sup>.

FUERZA CONTRA DEFORMACION.

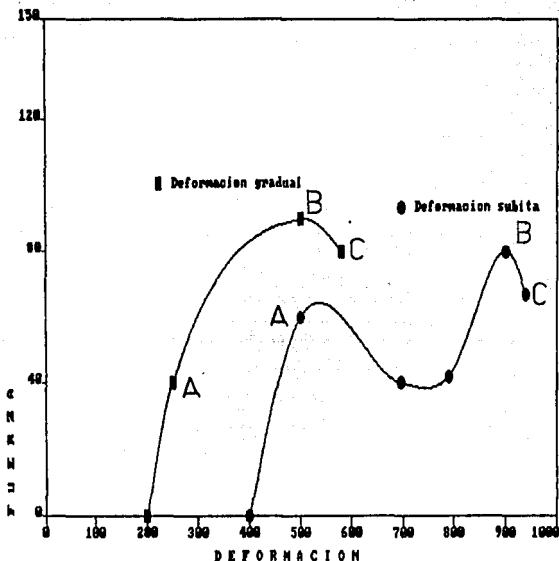


Fig. 1a. Curva de Fuerza VS Extensión.

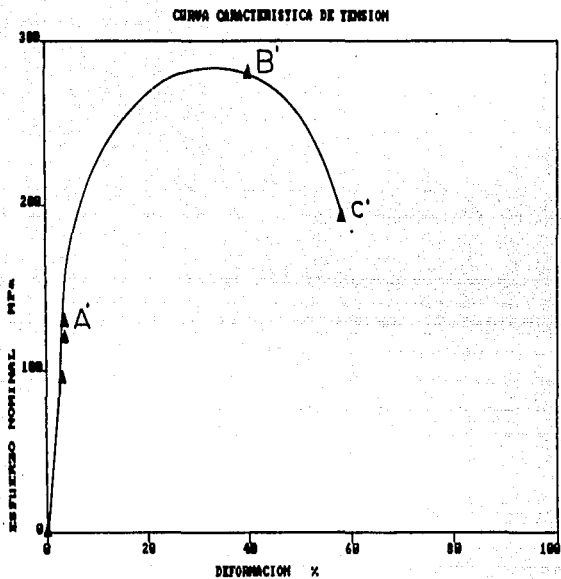


Fig. 1b. Esfuerzo nominal vs deformación.

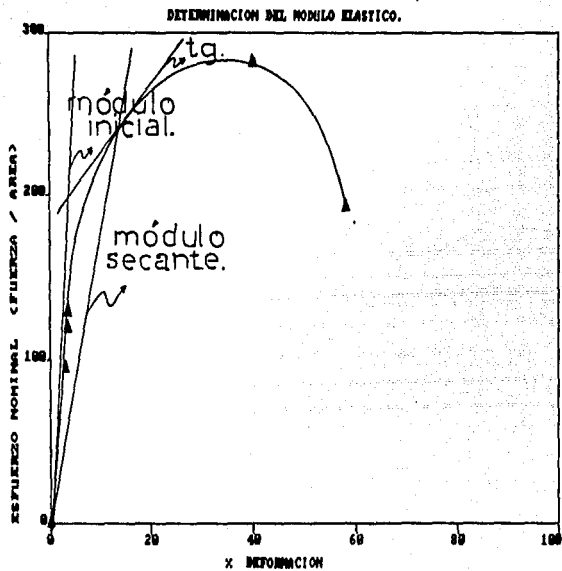


Fig. 2. Métodos utilizados para determinar el módulo de Young.

## CAPITULO V

### RESULTADOS Y DISCUSION.

La presente sección tiene por finalidad analizar el comportamiento experimental de las propiedades de flujo y mecánicas del polietileno de baja densidad (PEBD) en función de la concentración del sulfato de bario ( $BaSO_4$ ).

#### EFFECTO SOBRE LA VISCOSIDAD.

La Tabla 1 muestra las fuerzas determinadas experimentalmente en la extrusión de las diversas muestras en el reómetro capilar. Los datos reportados muestran una desviación estandar menor del 10%.

A partir de estos resultados se determinó el esfuerzo de corte ( $\sigma$ ) y rapidez de corte ( $\dot{\gamma}$ ), mediante las siguientes ecuaciones<sup>(11)</sup>:

$$\sigma = (F \times \phi_c / \pi \times \phi_b \times l_c) \times 6.98 \times 10^8.$$

$$\dot{\gamma} = 2/15 \times (\phi_b^2 / \phi_c^3) \times V.$$

Donde:

F = Fuerza ( $lb_{fzo}$ ).

V = Velocidad (in/min).

$l_c$  = Longitud del capilar (2.004 in).

$\phi_c$  = Diámetro del capilar (0.03 in).

$l_b$  = Longitud del vástago (15 7/8 in).

$\phi_b$  = Diámetro del vástago (0.373 in).

$l_B$  = Longitud del barril (15 7/16 in).

$\phi_B$  = Diámetro del barril (0.375 in).

Estos valores se reportan en la Tabla 2 y son la base para la construcción de las diferentes curvas que se presentan a continuación, cuyo comportamiento es analizado y discutido.

Las curvas de flujo de  $\sigma$  vs  $\dot{\gamma}$  de las diferentes muestras extruidas a 170°C en el reómetro capilar con una relación L/D del capilar de 67, son mostradas en la Figura 1. (En el apéndice IV se muestran cada una de las curvas de la Fig.1). El comportamiento de este material es característico de los polímeros fundidos, ya que la viscosidad aparente disminuye con el aumento de la rapidez de corte (conducta no-newtoniana). De hecho todas estas curvas de flujo representan el comportamiento característico de los materiales denominados "pseudoplásticos". Este comportamiento puede ser analizado también en las gráficas de viscosidad  $(\eta)_a$  vs rapidez de corte  $(\dot{\gamma})$  correspondientes a las Figura 2 ( en el apéndice IV se presentan las gráficas de cada una de las curvas de la Figura.2) cuyos valores se reportan en la Tabla 3. Como se observa practicamente todas las curvas caen en una estrecha banda, notandose un ligero alejamiento de la curva correpondiente a un contenido de carga de 2% peso de  $BaSO_4$ . Dicha curva corresponde a los valores máximos de  $\eta_a$  de esta banda, mientras que los valores mínimos corresponden a la curva cuya concentración de carga es del 6% . En estas curvas la viscosidad muestra un comportamiento que puede ser representado por la ecuación de potencia siguiente:

$$\eta_a = m \dot{\gamma}^{n-1}$$

Donde  $\eta_a$  es la viscosidad aparente, m es el índice de consistencia, n es el índice de la ley de potencia que depende del tipo y contenido de carga y n-1 es la pendiente de la curva, sus



Tabla 1. Valores de fuerza (kg) determinados @ de 170°C durante la extrusión de las mezclas en el reómetro capilar a diferente velocidad de deformación.

% BaSO <sub>4</sub>	Velocidad de deformación (mm/min).						
	30	50	100	200	300	400	500
0	303.33	373.33	485.57	720.0	813.33	835.0	854.0
σ	±11.05	±7.45	±5.77	±2.0	±4.71	±4.6	±8.0
2	111.80	356.28	534.0	656.5	745.66	785.09	975.50
σ	±0.8	±1.72	±9.38	±4.92	±4.71	±7.07	±8.98
4	293.33	364.5	525.0	646.0	780.71	827.5	945.0
σ	±9.42	±8.41	±8.66	±8.0	±7.98	±8.13	8.66
6	361.16	437.14	545.0	670.0	770.0	846.66	870.83
σ	±4.08	±4.87	±5.47	±10.0	±11.54	±5.77	±10.20
8	354.6	440.0	526.0	664.0	770.0	845.66	870.83
σ	±5.71	±0.0	±5.47	±5.47	±5.16	±4.47	±4.47
10	343.71	403.3	537.0	680.0	800.0	880.0	955.0
σ	±4.49	±5.16	±4.87	±0.2	±2.0	±2.0	±10
12	391.42	448.57	568.57	750.0	856.66	946.0	980.0
σ	±10.69	±10.69	±10.69	±10.0	±10.32	±17.88	±1.0
14	354.16	423.66	552.75	750.0	837.50	850.0	905.0
σ	±6.64	±3.82	±3.54	±10.0	±10.0	±15.27	±28.26
16	348.33	418.33	533.33	678.33	764.0	861.62	943.33
σ	±9.83	±7.52	±10.32	±9.83	±8.94	±8.99	±5.77
18	363.33	422.5	557.50	730.0	788.28	901.0	930.0
σ	±5.77	±5.0	±9.57	±7.07	±7.07	±7.41	±1.0

tabla 2. Valores de esfuerzo de corte (KPa) determinados @ 170°C durante la extrusión de las formulaciones en el instrón capilar a diferente rapidez de corte ( $\text{seg}^{-1}$ ).

	Rapidez de corte $\text{seg}^{-1}$						
	809.45	1349.09	2598.18	5396.36	8094.54	10792.72	13490.9
% H <sub>2</sub> O							
0%	164.87	202.92	263.93	391.35	442.08	453.86	464.18
2%	606.60	193.65	290.25	356.89	405.30	426.73	530.23
4%	159.44	198.12	285.36	351.13	413.48	449.78	513.65
6%	196.31	237.60	296.23	364.17	418.53	460.20	473.33
8%	192.74	239.16	285.90	360.91	409.47	457.66	528.35
10%	186.82	219.21	291.94	369.61	434.83	478.34	519.08
12%	212.75	243.82	309.04	407.66	471.07	515.28	532.67
14%	192.50	230.28	300.44	407.66	456.02	462.83	492.78
16%	189.33	227.38	289.38	368.70	415.28	468.49	512.74
18%	197.49	229.65	303.02	396.79	417.59	489.73	500.06

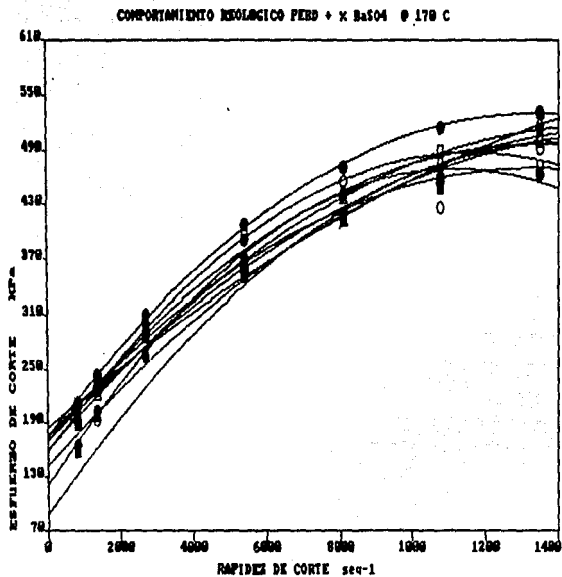


Figura 1. Esfuerzo de corte vs rapidez de corte.

COMPORTAMIENTO REOLOGICO FIBR + x BaSO4 @ 178 C

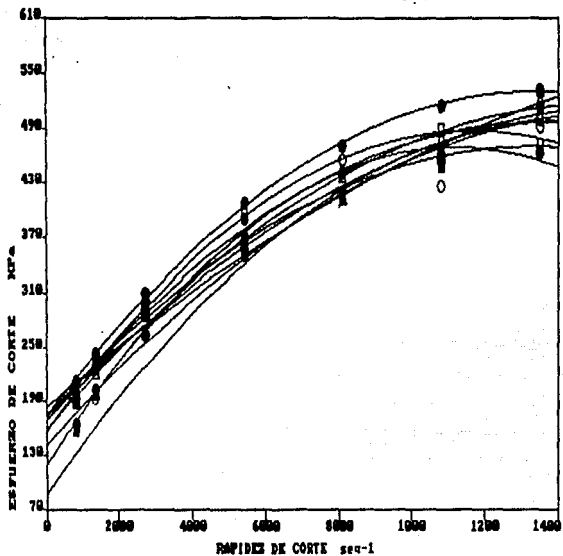


Figura 1. Esfuerzo de corte vs rapidez de corte.

COMPORTAMIENTO VISCOSO FEBD + x BaSO4 @ 178 C

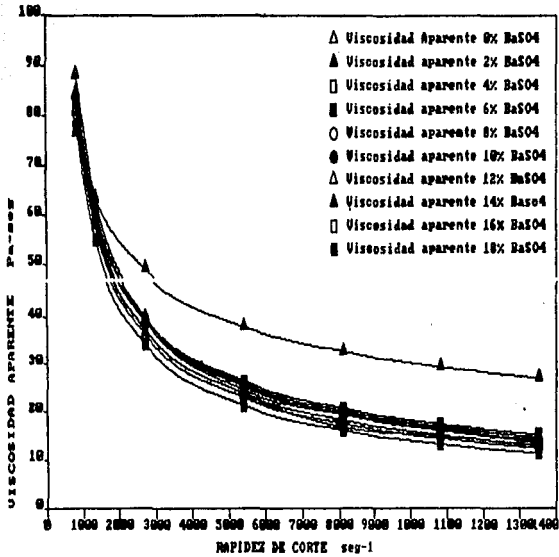


Figura 2. Viscosidad aparente vs rapidez de corte.

tabla 3. Valores de viscosidad aparente (pa-seg) determinados @ 170°C , durante la extrusión de las formulaciones en el instrón capilar a diferente rapidez de corte ( $\text{seg}^{-1}$  ).

	Rapidez de corte $\text{seg}^{-1}$						
	809.45	1349.09	2098.18	5396.36	8094.54	10792.72	13490.9
<b>N caso</b>							
0%	81.46	59.71	39.17	25.70	20.08	16.86	14.72
2%	76.67	63.43	49.05	37.93	32.63	29.39	26.99
4%	81.48	60.09	39.76	26.30	20.65	17.40	15.23
6%	77.93	54.95	34.20	21.29	16.13	13.25	11.37
8%	80.63	57.46	36.29	22.92	17.51	14.47	12.48
10%	83.82	60.66	39.12	25.22	19.51	16.26	14.12
12%	88.29	63.11	40.03	25.38	19.44	16.10	13.90
14%	84.67	61.12	39.20	24.42	19.47	16.71	13.45
16%	81.67	58.56	37.29	23.75	18.24	15.12	13.08
18%	82.85	59.14	37.43	23.68	16.78	14.99	12.93

valores se reportan en la Tabla 4 y 4' respectivamente ( estas curvas de flujo se representan en el apéndice IV ).

Sin embargo el efecto de la carga se observa más claramente en la Figura 3 en la cual se gráfica la viscosidad aparente  $\eta_a$  vs contenido de carga %  $\text{BaSO}_4$ , teniendo como parámetro la rapidez de corte ( $\dot{\gamma}$ ). Dos observaciones pueden hacerse de ésta gráfica. La primera, que a valores pequeños de rapidez de corte  $\dot{\gamma}$  (menores a  $2800 \text{ seg}^{-1}$ ) el efecto del contenido de carga es aparentemente despreciable en la  $\eta_a$ , segundo a elevadas rapidez de corte (arriba de  $2800 \text{ seg}^{-1}$ ) existe un interesante y complejo efecto del contenido de carga sobre la  $\eta_a$  del PEBD. Como puede observarse existe un incremento inicial de la  $\eta_a$  con el contenido de carga (la cual aumenta también con la rapidez de corte  $\dot{\gamma}$ ) alcanzándose el valor máximo de viscosidad alrededor del 2 % en peso. El valor de la  $\eta_a$  en éste punto, para la curva correspondiente a la máxima rapidez de corte ( $14000 \text{ seg}^{-1}$ ), representa un incremento del 80 % con respecto al valor del de  $\eta_a$  del PE puro. Después de éste punto la  $\eta_a$  disminuye con el contenido de carga hasta alcanzar un mínimo. El punto mínimo corresponde al 6 % peso de carga. El valor de la viscosidad en éste punto disminuye con respecto al del PE puro aproximadamente en 20% . A partir de éste punto la  $\eta_a$  se incrementa con el contenido de carga hasta alcanzar el valor correspondiente al del PE.

Este comportamiento indica que la carga de sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) a bajas concentraciones (menores a 4 %) actúa como carga y como lubricante a concentraciones entre 4 - 7 % . Este comportamiento indica que existen efectos opuestos causados por la

tabla 4. Valores de log viscosidad aparente determinados a 170°C durante la extrusión de las muestras en el instrón capilar variando la rapidez de extrusión.

	log rapidez de corte.						
% BaSO <sub>4</sub>	2.90	3.13	3.43	3.73	3.90	4.03	4.13
0%	1.91	1.77	1.59	1.41	1.30	1.22	1.16
2%	1.88	1.80	1.69	1.57	1.51	1.46	1.43
4%	1.91	1.77	1.59	1.41	1.31	1.24	1.18
6%	1.89	1.73	1.53	1.32	1.20	1.22	1.05
8%	1.90	1.75	1.53	1.36	1.24	1.16	1.09
10%	1.92	1.78	1.59	1.40	1.29	1.21	1.14
12%	1.94	1.80	1.60	1.40	1.28	1.20	1.14
14%	1.92	1.78	1.59	1.38	1.28	1.22	1.12
16%	1.91	1.76	1.57	1.37	1.26	1.17	1.11
18%	1.91	1.77	1.57	1.37	1.22	1.17	1.11



Tabla 4'. Valores de "n" (exponente de la ley de potencia) y de "m" ( indice de consistencia). Extruidos @ de 170°C por reometría capilar.

N $\text{BaSO}_4$	Factor de Potencia "n" .	Indice de Consistencia "m"	Coef. de Regresión "r"
0%	- 0.612	3.689	1.0
2%	- 0.372	2.960	1.0
4%	- 0.591	3.622	1.0
6%	- 0.681	3.865	1.0
8%	- 0.657	3.807	1.0
10%	- 0.630	3.748	1.0
12%	- 0.660	3.861	1.0
14%	- 0.642	3.787	0.998
16%	- 0.652	3.803	1.0
18%	- 0.663	3.838	0.998

COMPORTAMIENTO REOLOGICO PEBD + x BaSO<sub>4</sub> @ 170 C

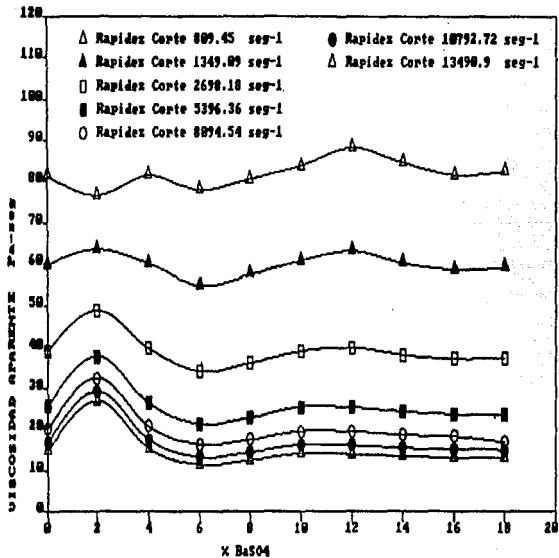


Figura 3. Viscosidad aparente vs % BaSO<sub>4</sub>.

carga inorgánica cuya magnitud depende de la concentración de la carga y de la rapidez de corte. Basados en estos resultados se puede suponer que a bajas concentraciones (menores a 4 % en peso) predomina el efecto causado por las partículas en la masa del fluido, es decir, las partículas de la carga actúan como una nueva frontera sólida, por lo tanto incrementan la resistencia al flujo de las cadenas poliméricas. Esto involucra un trabajo en exceso por el aumento de los esfuerzos de corte que finalmente se traducen a un nivel macroscópico como un aumento de la viscosidad.

Inclusive, es probable que las partículas favorezcan una gran aglomeración de las cadenas poliméricas alrededor de ellas. Estos aglomerados pueden alcanzar un diámetro equivalente igual al del diámetro del capilar<sup>(14)</sup>.

A concentraciones del 4 al 7% en peso (zona de lubricación) predomina el efecto lubricante de la carga. Este efecto es causado por las partículas inorgánicas las cuales se encuentran en la superficie del fluido, es decir, se encuentran entre la interfase polímero fundido-pared del capilar.

Estas partículas producen fuerzas de repulsión sobre la pared del capilar y pueden facilitar la formación de una película delgada entre la masa del fundido y la pared del capilar, lo cual reduce las fuerzas de fricción favoreciendo la orientación mecánica de las cadenas moleculares<sup>(15)</sup>.

Se puede suponer que la existencia de un mínimo de la  $\eta_a$  en función del contenido de carga es debido a un proceso de absorción de la carga en la región interfacial. Por lo cual se puede pensar que existe una concentración crítica correspondiente al valor de  $\theta$

% en peso concentración por arriba de la cual las partículas de carga incrementan la  $\eta_a$ . Esta hipótesis se analiza actualmente.

#### CORRELACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS / MEDICIONES DEL TORQUE.

La experiencia práctica ha mostrado que los valores obtenidos de torque (T) pueden ser usados como una medida cualitativa e indirecta de viscosidad.

La Tabla 4 s mediciones del torque en función del contenido de carga muestran un comportamiento diferente de la  $\eta_a$  en función del contenido de carga. La Figura 4 muestra las tres curvas generadas al graficar el torque vs contenido de carga a tres velocidades de extrusión: 32, 64 y 100 RPM. Como se observa en las tres curvas el torque disminuye inicialmente con el contenido de carga hasta alcanzar un mínimo que corresponde al 2 % en peso de carga. Después de este punto el torque se incrementa con el contenido de carga. Estos resultados indican que la carga actúa como lubricante a bajas concentraciones; comportamiento opuesto al del reómetro capilar.

Este efecto es explicado en términos de las características del proceso de extrusión. Si se considera que la interacción entre el PE y la carga es baja (baja adhesión) esto favorece que la carga se desplace hacia la interfase polímero fundido-pared del reómetro.

De esta forma la carga reduce el coeficiente de fricción, a concentraciones menores al 4 % en peso. Después de éste punto el torque (T) se incrementa con el contenido de carga debido al aumento de la densidad media del fluido.

tabla 5. Resultados del módulo elástico en kPa de las muestras longitudinales y transversales. Extruidas a 170°C en la extrusora a diferente rapidez del rotor.

	RPM					
	32 rpm		64 rpm		100 rpm	
	Longitudinal	Normal	Longitudinal	Normal	Longitudinal	Normal
% BaSO <sub>4</sub>						
0%	907.0	680.84	1016.60	829.92	1215.45	1200.14
2%	1002.32	829.90	1075.10	957.90	1230.72	1220.50
4%	654.30	607.72	676.80	747.52	981.0	981.10
6%	677.30	700.40	700.40	747.52	933.90	809.60
8%	700.40	700.40	729.90	747.52	794.602	747.506
10%	747.50	794.60	794.60	747.52	727.906	739.609
12%	739.50	700.40	747.52	747.52	794.605	747.506
14%	794.60	700.40	794.60	794.60	794.602	759.205
16%	794.60	700.40	794.60	747.52	759.207	735.70
18%	794.60	700.40	747.52	762.20	794.607	759.20.

Tabla 5. Resultados de Torque (gr \* m). Determinados @ 170°C durante la extrusión de las mezclas en el Haake reómetro a diferente velocidad del rotor.

		RPM		
		32 rpm	64 rpm	100 rpm
% BaSO <sub>4</sub>				
0%	630.06	816.40	860.79	
2%	598.77	669.81	816.90	
4%	500.08	700.90	780.92	
6%	511.66	738.57	831.87	
8%	547.50	782.14	909.85	
10%	550.20	741.70	877.40	
12%	579.80	736.74	854.23	
14%	589.83	781.12	874.18	
16%	588.00	778.85	900.44	
18%	573.00	799.29	927.83	

EXTRUSION DE PEBD + % BaSO<sub>4</sub> a 170 C

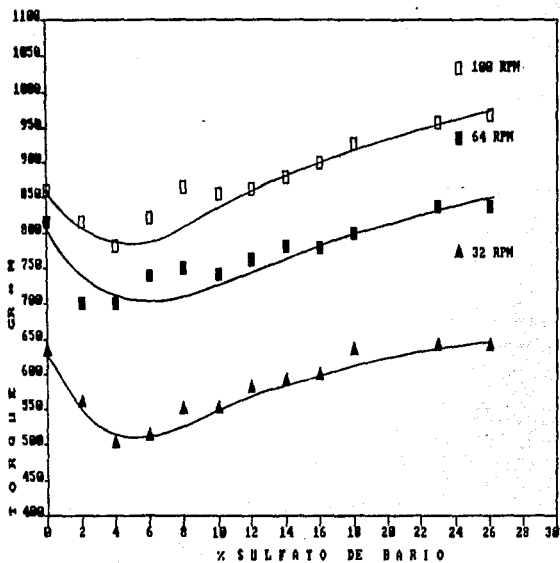


Figura 4. Torque vs % BaSO<sub>4</sub>.

EXTRUSION DE PEED + x BaSO<sub>4</sub> a 170 C

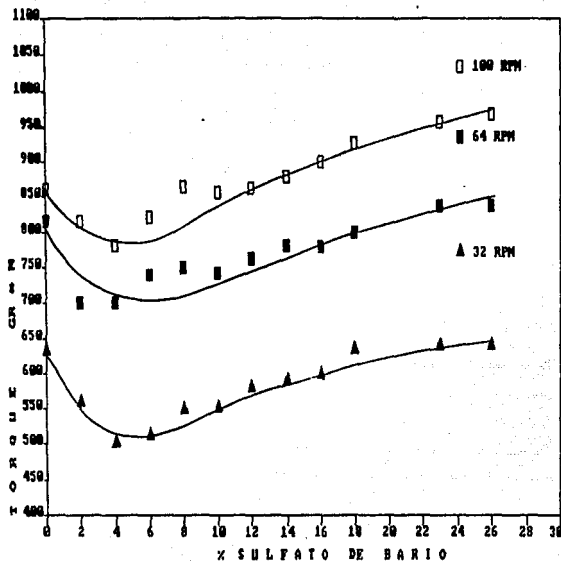


Figura 4. Torque vs % BaSO<sub>4</sub>.



## PROPIEDADES MECANICAS / CORRELACION CON LOS RESULTADOS DE TORQUE.

Los resultados de las pruebas mecánicas muestran una interesante correlación con el torque, en las Figuras 5, 6 y 7 se grafican el módulo elástico, esfuerzo a tensión y cedencia vs contenido de carga respectivamente de las muestras extruidas.

La tabla 5 muestra los resultados experimentales del módulo elástico de las diversas muestras extruidas en el Haake (Extrusor de monousillo). Estos valores se presentan en la Figura 5 en la cual se gráfica el módulo elástico vs el contenido de carga (% BaSO<sub>4</sub>), variando la velocidad del rotor ( a 32, 64 y 100 rpm).

Como se observa el módulo elástico en dirección longitudinal y transversal se incrementan inicialmente con el contenido de carga (el cuál aumenta también con la velocidad del rotor, rpm) hasta alcanzar un máximo que corresponde al 2 % peso de carga .

Alrededor de esta concentración de carga, el polímero exhibe las mejores propiedades mecánicas, es decir, el material se transforma en un material aproximadamente en un 10% más rígido con respecto al PE sin carga, lo cuál puede ser atribuido a la gran orientación molecular.

Este hecho va acuerdo con los resultados obtenidos en la extrusión de la mezcla, ya que al 2% en peso de carga se tiene el menor consumo de energía (mínimo torque). Esto es resultado, como se describió anteriormente, de que la carga actúa como lubricante a ésta concentración favoreciendo la orientación de las cadenas en las láminas extruidas, generando con este proceso un material con las mejores propiedades mecánicas además de presentar a este contenido de carga la mínima resistencia al flujo

COMPORTAMIENTO MECANICO DE FIBRA + BaSO<sub>4</sub> @ 25 C

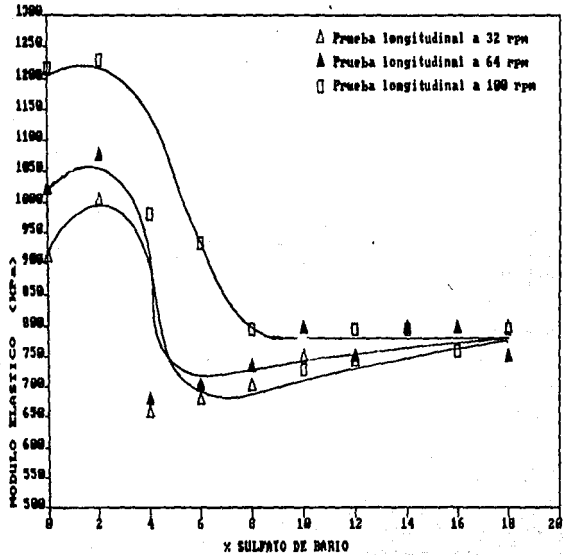


Figura 5. Módulo elástico vs % BaSO<sub>4</sub>. Prueba en dirección longitudinal.

COMPORTAMIENTO MECANICO DE PEBB + BaSO<sub>4</sub> @ 25 C

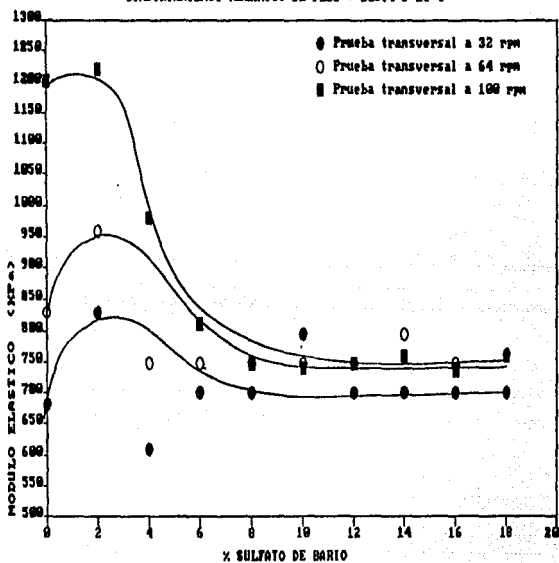


Figura 5. Módulo elástico vs % BaSO<sub>4</sub>. Prueba en dirección transversal al eje de prueba.

( $\eta$  óptima).

A partir del 2% en peso el módulo disminuye en promedio (tanto para la prueba longitudinal como para la transversal) en un 28% con respecto al del PE sin carga. Apartir de este contenido de carga el material es más flexible y además el efecto de la concentración de la carga sobre el polietileno se considera despreciable.

La tabla 6 muestra los resultados del esfuerzo de cedencia de las diversas muestras extruidas, estos valores se presentan en la Figura 6 en la cuál se gráfica el esfuerzo de cedencia vs el el % en peso de  $BaSO_4$ , variando las RPM.

Como se observa el esfuerzo de cedencia en dirección longitudinal y transversal se incrementan inicialmente con el contenido de carga (el cuál aumenta también con la velocidad del rotor, rpm) hasta alcanzar un máximo que corresponde al 2 % peso de carga . A ésta concentración de carga el material es 12 % más rígido con respecto al PE sin carga, lo cuál puede ser atribuido a una mayor orientación molecular.

Como se explico anteriormente la carga actua como lubricante a ésta concentración favoreciendo la orientación de las cadenas, además de que en este punto se genera un fundido homogéneo y la máxima dispersión de las partículas de carga.

Al igual que el módulo elástico después del 2% peso de  $BaSO_4$  para ambas direcciones de prueba el esfuerzo de cedencia disminuye en 14% con respecto al PE produciendose un material más blando.

Al aumentar el contenido de carga su efecto se hace despreciable.

tabla 6. Valores de esfuerzo de cedencia en kPa. De las muestras longitudinales y normales a diferentes rpm. Extruidas en el Haake reómetro.

RPM						
32 rpm		64 rpm		100 rpm		
Longitudinal	Normal	Longitudinal	Normal	Longitudinal	Normal	
% BaSO <sub>4</sub>						
0%	65.3	61.6	69.8	71.1	61.5	69.7
2%	74.6	68.3	77.2	74.4	72.2	73.9
4%	62.9	63.1	69.6	63.4	63.1	62.3
6%	45.5	53.6	62.3	51.2	50.0	57.9
8%	52.0	49.7	51.9	44.2	55.7	47.4
10%	47.9	51.7	51.1	45.6	53.7	57.4
12%	45.5	57.2	52.2	45.4	55.0	57.3
14%	58.0	52.5	50.0	60.2	54.9	57.9
16%	45.5	54.7	50.0	40.2	54.9	47.8
18%	47.4	51.9	53.2	45.1	54.5	59.9

COMPORTAMIENTO MECANICO DE PEBO + x BaSO<sub>4</sub> @ 25 C

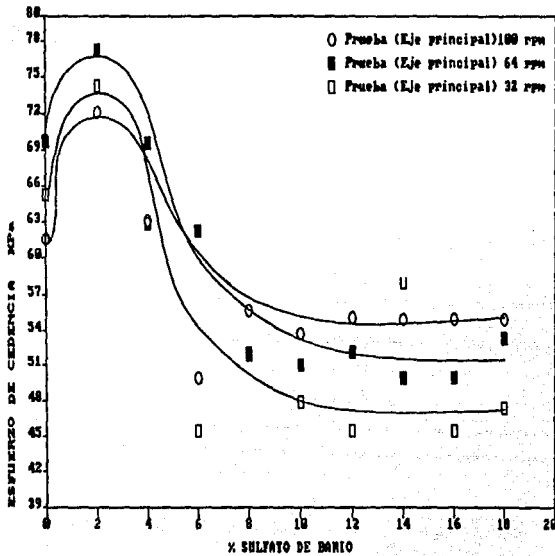


Figura 6. Esfuerzo de cedencia vs % BaSO<sub>4</sub>. Prueba en dirección longitudinal.

COMPORTAMIENTO MECANICO DE PEPD + % BaSO<sub>4</sub> @ 25 C

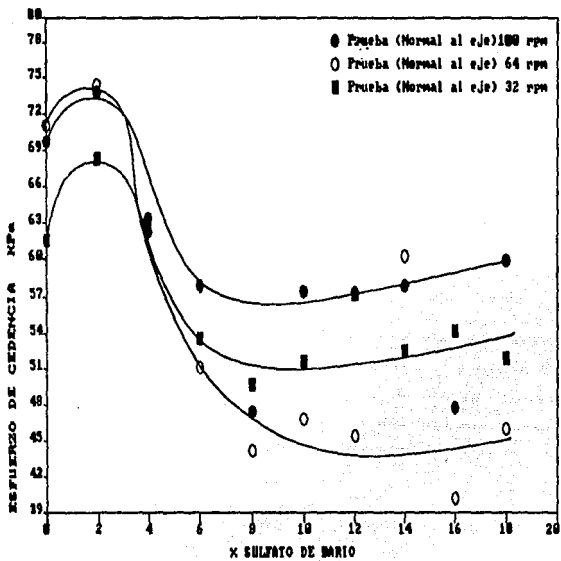


Figura 6. Esfuerzo de cedencia vs % BaSO<sub>4</sub>. Prueba en dirección transversal.

La tabla 7 reporta los valores del esfuerzo máximo a la tensión de las diversas formulaciones extruidas. Estos valores se presentan en la Figura 7 en la cuál se gráfica la resistencia máxima a tensión vs el % en peso de  $\text{BaSO}_4$ , variando las RPM.

Al analizar estas curvas de resistencia máxima a la tensión en las dos direcciones probadas, el esfuerzo a tensión se incrementa inicialmente para ambas direcciones con el contenido de carga (el cuál es función directa de la velocidad del rotor, rpm) hasta alcanzar un máximo que corresponde al 2% peso de carga. A ésta concentración de carga el material es 10% más rígido con respecto al PE sin carga, lo cuál puede ser atribuido a la mayor interacción intermolecular entre las cadenas poliméricas y las partículas de carga debido a la orientación molecular produciendo con esto la mayor adhesión en el material.

Al igual que el módulo elástico después del 2% peso de  $\text{BaSO}_4$  para ambas direcciones de prueba la resistencia máxima a la tensión disminuye en 24% con respecto al PE sin carga, para permanecer posteriormente constante. Por lo que el efecto de la concentración de carga se considera despreciable.



Tabla 7. Resultados de resistencia máxima a la tensión en kPa. De muestras longitudinales y transversales extruidas en el reómetro a 170°C y diferente velocidad del rotor.

RPM						
32 rpm		64 rpm		100 rpm		
Longitudinal	Normal	Longitudinal	Normal	Longitudinal	Normal	
% BaSO <sub>4</sub> .						
0%	72.1	72.1	79.2	75.0	87.1	75.3
2%	79.4	80.7	85.3	79.5	81.0	80.4
4%	74.5	74.3	84.3	74.5	79.4	73.2
6%	73.1	70.0	80.4	71.0	80.4	70.6
8%	73.0	69.6	81.4	71.6	78.4	69.6
10%	71.9	69.6	74.5	68.0	76.9	72.5
12%	68.6	65.6	72.6	67.6	73.3	70.6
14%	71.6	70.6	75.6	72.6	74.5	68.6
16%	70.6	65.7	72.5	70.6	74.5	69.6
18%	71.6	65.7	72.5	68.6	74.5	70.6

## RESISTENCIA MAXIMA A TENSION a 25 C

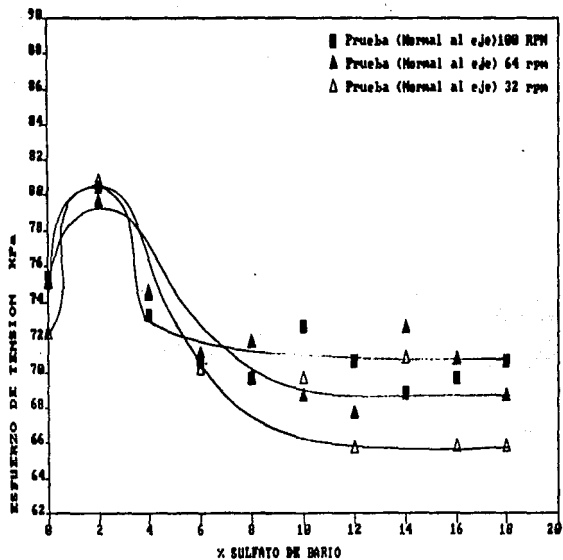


Figura 7. Esfuerzo a la tensión vs %  $\text{NaSO}_4$ . Prueba en dirección transversal.

RESISTENCIA MAXIMA a TENSION a 25 °C

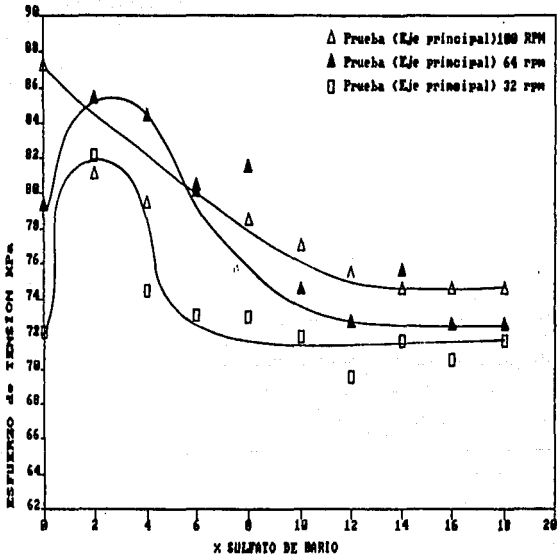


Figura 7. Esfuerzo a la tensión vs % BaSO<sub>4</sub>. Prueba en dirección longitudinal.

## CAPITULO VI. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.

Los resultados del presente trabajo describen la caracterización reológica y mecánica de la mezcla polietileno de baja densidad con sulfato de bario, el intervalo de composición al cual se obtiene la máxima fluidez del fundido (reometría capilar) y el mínimo consumo de energía requerido, para extruir la mezcla (reómetro Haake), así como la evaluación de su procesabilidad.

De los resultados de la presente investigación se presentan las siguientes conclusiones:

### A) Reometría capilar.

- 1) A rapidez de corte ( $\dot{\gamma}$ ) pequeñas menores de  $1400 \text{ seg}^{-1}$  no existe efecto de la carga sobre el comportamiento reológico del PEBD.
- 2) El intervalo de composición óptima al cual el material presenta la máxima fluidez es a una concentración de 4 al 6 % en peso de  $\text{BaSO}_4$ .
- 3) La rapidez de corte ( $\dot{\gamma}$ ) óptima a la cual se debe procesar la mezcla fundida es al intervalo de corte de  $8000$  a  $14000 \text{ seg}^{-1}$ .

### B) Extrusión en el reómetro Haake.

- 1) El mínimo consumo de energía requerido para extruir la mezcla, se determino en el intervalo de composición del 2 al 4 % en peso de  $\text{BaSO}_4$ .
- 2) La composición óptima a la cual se obtienen las mejores propiedades mecánicas a la tensión es al 2% peso  $\text{BaSO}_4$ .

En base al contexto anteriormente descrito, se plantean las

siguientes perspectivas:

- A) Realizar estudios de absorción de rayos-X en función del contenido de carga mineral a fin de determinar la concentración óptima que debe emplearse en la elaboración de los dispositivos intrauterinos (DIU's).
- B) Diseñar la forma, tamaño, tipo de DIU (elaboración del molde) y desarrollar métodos de esterilización.
- C) Efectuar la determinación del peso molecular del fundido, así como la determinación de la distribución de pesos moleculares del mismo.
- D) En relación a los resultados obtenidos, realizar microscopía electrónica para determinar la estructura del compuesto y el grado de dispersión de las partículas de carga en el PEBD, con el objeto de comprobar si existe la tendencia de expulsar la carga de la masa del PEBD hacia la interfase PEBD/pared del extrusor.
- E) Realizar las correcciones de Bagley y Rabinowitsch, para determinar el esfuerzo de corte real y la rapidez de corte real.
- F) Determinar la componente elástica del material.

Con lo aportado en éste trabajo se han cubierto algunos aspectos reológicos y mecánicos de este material. Creando la perspectiva en un futuro de desarrollar y aplicar dicho material como dispositivo intrauterino (DIU).

## CAPITULO VII.

### BIBLIOGRAFIA.

- 1) L.R. Miller. "Encyclopedia of Polymer Science and Technology". Wiley-Interscience. N.Y., 1970. vol. 8, pág 312.
- 2) Raymond B. Seymour. Filler for plastics. Modern Plastics. 1, pgs. 216 - 236 (1973-1974).
- 3) Amando J. Padilla R. Estudio fisicoquímico de interfaces: optimización de las propiedades del polietileno reforzado fibra de vidrio. Tesis de maestría, Fac. Ciencias, UNAM, 1979, pgs. 5-7.
- 4) ibid 1, pgs. 740-763.
- 5) L.R. Miller. "Encyclopedia of Polymer Science and Technology". Wiley-Interscience. N.Y., 1970. vol. 6, pág 277-312.
- 6) G.E. Dieter. Mechanical Metallurgy. 10<sup>a</sup>ed. Mc Graw Hill, Japan, pgs. 302-310 (1984).
- 7) "ASTM Standar", densidades estándares, ASTM D 1248.
- 8) "ASTM Standar", prueba medición de índices de flujo, ASTM D 1238-87B.
- 9) Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. 20. pgs. 259-268, 281-289. Wiley-Interscience. U.S.A.
- 10) Fried J.R. "Plastic Eng." Vol. 3 . pág. 41 a 44. Feb. '84.
- 11) Collins E.A. Principles of Melt Rheology and Polymer Processing with applications to P.V.C. pgs. 1-15 (1981).
- 12) Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. 3. pgs.

073-080, Wiley-Interscience. U.S.A.

- 13) Oliver H. Wyatt & D. Day-Hoghes. Metals, Ceramics and Polimers. 1<sup>ed</sup>. Cambridge University Press, Great Britain, pgs. 136-140, 312-316 (1974)7)
- 14) L. De Vargas y Manero O. "On the slip phenomenon of polymeric solutions through capillaries". s.p.i.
- 15) Lawrence E. Nielsen. "Polymer rheology". 1<sup>ed</sup>, Marcel Dekker
- 16) R. Glaser, Wdwegshafen/Rhein. Polietileno de baja densidad (LDPE, LLDPE). Plásticos Universales. 1, pgs. 26-27 (1985).
- 17) R. Glaser, Wdwegshafen/Rhein. Polietileno de baja densidad (LDPE). Plásticos Universales. 1, pgs. 28-30 (1981).
- 18) R. Glaser, Wdwegshafen/Rhein. Polietileno de baja densidad (LDPE). Plásticos Universales. 1, pgs. 33-34 (1980).
- 19) M.B. Beber. Encyclopedia of Material Science and Engineering. 7, T2, pgs. 571-572. Pergamon Press. U.S.A.
- 20) Dirección general de minas (S.E.M.I.P).
- 21) Instituto mexicano de comercio exterior (I.M.C.E), dirección general de aduanas S.H. y C.P. y SECOFI.
- 22) A. García-Rejón G. Introducción a la reología de los Plasti-Noticias. 9, 37-54 (1984).
- 23) A. García-Rejón G. Caracterización reológica de polímeros fundidos. Revista de la Academia Nacional de Ingeniería. 1, 11-24 (1981).
- 24) Resinas Sintéticas en México 1970 - 1987. Infotec, México. 1983. pgs. 45 - 48.

## CAPITULO VIII

### APENDICE I.

#### POLIETILENO.

En el año de 1898 Von Pechmann fué el primero en obtenerlo sin haber efectuado polimerización. Con esto y con posterior trabajos, Early realizó la polimerización directa de etileno mezclando gases con líquidos produciendo reacciones complejas. El polímero fué descubierto en Inglaterra en 1933 por científicos de la Industria Química Imperial, Ltd., en forma de polvo blanco en un recipiente a presión (proceso que requiere  $P=1000$  atm. y  $T=100-300^{\circ}C$ ) con innumerables dificultades técnicas para su aplicación comercial. Obteniéndose un polietileno de alto peso molecular, grandes ramificaciones, y una amplia distribución de pesos moleculares. En el año de 1953 con el proceso ICI, Ziegler's, se reduce la temperatura de reacción, se utilizan agentes de transferencia de cadena, catalizadores, por lo que se produce un mejor control sobre la polimerización del etileno.

En la actualidad el polietileno de baja densidad (PEBD) se fabrica bajo dos tecnologías distintas:

- El procesamiento de alta presión en reactores de tubos y autoclaves.
- Las tecnologías de baja presión que se desarrollan en fase gaseosa.

En la polimerización vía radicales libres del etileno con el método de altas presiones se obtiene un polietileno de baja densidad, cuya densidad varía de 0.918 a 0.935  $g/cm^3$ , resultando un producto muy ramificado. La estructura de la molécula se



caracteriza por tener cadenas laterales largas y además de tener un número relativo de ramificaciones de cadena corta. Por lo general se copolimeriza con olefinas que tengan grupos polares como el acetato de vinilo, acrilato, etc.

En los procedimientos de baja presión, para fabricar polietileno de baja densidad se copolimeriza el etileno con  $\alpha$ -olefinas no polares, propileno, buteno y octeno. Se obtiene un polietileno con cadenas laterales relativamente cortas, cuya longitud es comparada con la de los monómeros empleados. Para el polietileno con esta estructura se impuso un margen de densidades de 0.918-0.935, a este tipo de polietileno se le denomina polietileno lineal de baja densidad (PELBD ó LLDPE) el cual puede ser también fabricado a elevadas presiones.

Otro proceso para producir PELBD es el empleado por Unipol la cual es una tecnología eficiente en consumo de energía y gas, ésta opera a bajas presiones de reacción 1-2 mPA y bajas temperaturas 80-95°C.

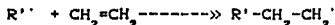
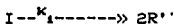
Estas condiciones de operación son mejores que las tecnologías convencionales y el producto se obtiene en forma de grano<sup>(6)</sup>.

## POLIMERIZACION.

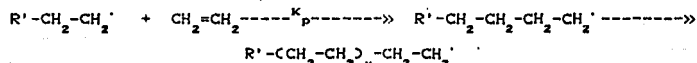
la polimerización se efectúa por homo-polimerización de etileno vía radicales libres. Las ramificaciones en la polimerización son importantes ya que una transferencia de cadena intramolecular produce ramificaciones de cadena corta y una transferencia intermolecular producirá ramificaciones de cadena

larga. La polimerización se realiza mediante las siguientes etapas

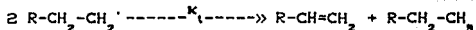
1) Etapa de iniciación. En esta etapa se forma el radical del polímero, vía térmica, peróxidos, compuestos azo, etc <sup>(9)</sup>.



2) Propagación. Implica el crecimiento sucesivo de las cadenas por la adición de los radicales poliméricos al monómero de etileno: la cte. de propagación es  $K_p$



3) Terminación. El crecimiento de la cadena del polímero radical termina por su acoplamiento o desproporción; la cte. de terminación es  $k_t$ .



La rapidez de polimerización  $R_p$  es:

$R_p = k_p [R'] [M]$  donde  $r'$  es la concentración de los radicales libres y  $[M]$  es la concentración del monómero.

El grado de polimerización es la relación entre la rapidez de polimerización y la rapidez de terminación.

## PRODUCCION Y CONSUMO.

El polietileno de baja densidad (LDPE) es el material plástico estandar cuantitativamente más importante. Lo demuestra su participación en su consumo total de las resinas, que fue de 27.7, 28.3, 28.47, 28.31% para los años de 1980, 1981, 1982, y 1983

respectivamente.

## MERCADO.

### CAPACIDAD INSTALADA (TONS./AÑO).

La capacidad instalada fue de 99,000 ton/año en 1973, manteniéndose hasta 1983. En enero de 1984 arranco la primera etapa de la cangrejera con capacidad de 80,000 ton/año.

AÑO	CAPACIDAD INSTALADA	% VARIACION
1970	21,600	-
1978	99,000	36
1984 (e)	179,000	-
1986 (p)	339,000	242

(e) Estimado

(p) Pronóstico

Fuente: ANIQ; Estimado y pronóstico INFOTEC<sup>(24)</sup>.

Capacidad actual y proyectos conocidos en México. Actualmente Pemex tiene dos plantas en operación, una en Poza Rica, Ver. y otra en Reynosa, Tam. (51 000 y 48 000 ton./año, respectivamente). En fase de construcción tiene la planta localizada en la Cangrejera, Ver., con una capacidad de 240 000 ton./año la cual ya arrancó el primer tren de 80 000 ton./año. La capacidad actual es de 179 000 ton./año.

Comentario sobre la situación del producto en México. Se inició la producción en 1968 y en 1971 se incrementó con una planta de 51 000 ton./año; en el período de 1970-1975 la producción creció a una tasa media anual de 31% hasta alcanzar 99 mil ton., apartir de entonces se ha mantenido un crecimiento menor. La demanda aumento a un ritmo de 13.7% apartir de 1975 y empezó el

déficit llegando a representar un alto porcentaje del consumo aparente. Se espera que este déficit se supere con la planta de la Cangrejera .

Comentarios sobre la situación internacional del mercado del producto. El polietileno de baja densidad es el principal consumidor de etileno con cerca del 2.7% de la demanda total del insumo. Esta fue la resina más consumida en E.U., Japón y Europa Oriental en 1978 y de acuerdo a proyecciones realizadas se seguirá manteniendo en este lugar. Se usa en forma de hojas, películas y moldeado a inyección por ser flexible y transparente, no es tóxico, pero es combustible.

## PRODUCCION.

### PRODUCTORES.

En México Pemex es el único productor y principal importador.

Producción reciente en México: Pemex.

AÑO	Producción (toneladas)
1979	95 646
1980	91 474
1981	91 243
1982	93 344
1983	88 294
1984	133 520

Comercio exterior: importación. Fracc. arancelaria

39.02.B.021.

AÑO	Volumen(toneladas)	Valor(Dolares*10 <sup>6</sup> )	Precio(Dolar/Ton.)
1981	174 892	150 410	861
1982	168 047	119 886	722

1983181	206139	166	768
1984	95 148	70 314	739

Método de fabricación en México y coeficientes técnicos:  
 polimerización del etileno con un catalizador a presiones elevadas. Se requieren 1 050 Kg de etileno de alta pureza (99.8%) para obtener una tonelada de polietileno.

Otros métodos de fabricación comerciales (usados en otros países): los procesos comerciales son a presiones altas y pueden usarse reactores tubulares o autoclaves agitadas. El calor de reacción es absorbido por una corriente fría de etileno.

La producción se reparte en las regiones económicas indicadas a continuación:

Lugar	Cantidades en %.
Europa Occidenta	138
América del Norte	29.5
Japón	11.5
Bloque Oriental	12.5
Resto del mundo	8.5

#### CONSUMO.

El consumo de polietileno de alta presión aumento en Europa Occidental desde mediados de los años 60's hasta comienzos de la crisis del petróleo en 1973 - '74 , mientras que en los años de 1974 - '75 a causa de la recesión económica general, ahorro de energía y materia prima , dieron lugar a la disminución en el consumo del material plástico. Fue hasta 1978 que en Europa Occidental se alcanzó un consumo de 3.8 millones de toneladas.

En México las importaciones crecieron a una tasa del 19.13% entre 1970 y 1981. En 1983 se importaron 147,015 tons.

Las importaciones provienen de E.U. de las siguientes empresas:

Exxon, Union Carbide, Dow Chemical, etc.

El PEBD se importa através de Pemex. No hay exportaciones debido a la escasa producción.

#### CONSUMO APARENTE.

Consumo aparente (serie reciente) y Proyección de la demanda al año 2000. El consumo aparente de 1974 a 1984 ( en miles de ton./año) fue: 105.4, 108.2, 107.8, 147.8, 152.1, 170.4, 222.5, 265.9, 259.4, 269.5, 228.7. La tasa de crecimiento fue de 10% anual.

	AÑO	( miles de ton.)
Proyecciones	1990	2000
Con la tasa histórica 10.0%	406	1 057

#### PRECIOS.

Precio EUA (fecha, \$/Kg): 30.00 \$/Kg de polietileno. aprox.

Precio en México (misma fecha, \$/Kg): 31.8 \$/Kg (Dic. 1982)

Precio en México/Precio EUA= 1.06

AÑO	Precio (Promedio)
	\$ / KG
1980	12.40
1981	20.0
1982	30.10
1983	61.78
1984 (Mayo)	117.00

## CONSUMIDORES.

Esta resina es utilizada por un gran número de empresas:

Inplax S.A., Industrias Novalux, Irgatúa, S.A., Ind. Plásticas, S.A., Microplas, S.A., PE Nacional de Méx., S.A., etc.

Los diferentes campos de aplicación del PEBD son:

Campo de aplicación	Cantidad (%)
Láminas	70-75
Artículos inyectados	10
Recubrimientos por extrusión	3-5
Tubos	3 y 5
Aislamientos de cables	3-5
Cuerpos huecos	3 y 5

Las láminas siguen siendo el mayor campo de aplicación del PEBD. Ya que estas se utilizan en primera línea en embalajes a causa de su excelente resistencia a productos químicos y otro tipo de sustancias. Estas láminas se fabrican por extrusión donde principalmente se fabrican bolsas, asas, láminas para agricultura, láminas para construcción, etc.

El segundo campo de aplicación del PEBD es importante y detrás de las láminas el sector de la "inyección", que abarca un 10%. En este sector se encuentran los talleres medios y pequeños y que fabrican artículos como: tapas, embudos, casquillos, juntas y análogos.

Los campos de aplicación como el recubrimiento por extrusión, tubos, cables y cuerpos huecos representan cada uno aproximadamente el 3 al 5 % del mercado total de PEBD.

Junto a estos campos de aplicación anteriormente mencionados

también se utiliza el PEBD para fabricar planchas, perfiles y barras mediante extrusión y sinterización por prensado, por colada rotativa o por recubrimiento.

Información tecnológica adicional. La norma EE047 establece las especificaciones que deben cumplir los tapones que proporcionan hermeticidad a los envases. La norma EE060 establece las especificaciones que deben de cumplir los sellos o juntas cónicas, que en combinación tapa-rosca se utilizan para proporcionar hermeticidad a los envases.

Distribución porcentual de la demanda: para 1981 en México se tiene: película 78 % ; aislamientos 8 % ; artículos para el hogar y juguetes 6 % ; laminados 8 % (p.16,17,18,24).



## APENDICE II.

### SULFATO DE BARIO.

La barita es el estado natural del sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ). La cuál comunmente se conoce como baritina, baritas, espato pesado.

Esta ampliamente distribuida en la corteza terrestre. Muchas fuentes comerciales de barita han desplazado los depósitos de Dolomita, limostonita, etc, ya que la barita absorbe menos agua cuando se encuentra encerrada en el yeso. Algunas veces se encuentra en vetas y en minerales (como ganga ó como mineral principal) como : Au, Zn y Ag. Su precio es bajo y es extraida por métodos abiertos de mina y en ocaciones se extraen baritas con elevado contenido de sulfato de bario 98%<sup>(19)</sup>.

### PRODUCCION Y CONSUMO MUNDIAL DE $\text{BaSO}_4$ .

En el año de 1975 la producción mundial fue de  $4.345 \times 10^6$  Ton. de barita, las cuales provienen de Perú, Irlanda, Turquía, México, Tailandia, Canada, Grecia, Malasia, China.

El consumo total fué de  $4.319 \times 10^6$  Ton. La barita es ampliamente distribuida en todo el mundo. Los países más importantes comercialmente de barita (incluyendo a la lista dada arriba) son: Francia, Alemania federal, España, URSS, India, Corea del Norte, Italia, Yugoslavia, Iran, Brasil<sup>(22)</sup>.

### PRODUCCIÓN DE BARITA EN MÉXICO.

Producción en función de entidades federativas y municipios<sup>(20,21)</sup>.

Estados y Municipios.	1984 (toneladas)	1985 (toneladas).
Total	426 095	467 693
Estados y Municipios.	1984 (toneladas)	1985 (toneladas).
Coahuila	10 574	50 470
Saltillo	37 670	40 132
Múzquiz	32 904	10 342
Chihuahua	4 554	13 237
Allende	-----	-----
Julimes	4 554	13 237
Jalisco	25 067	36 121
Tecalitlan	25 067	34 121
Michoacan	121 059	88 396
Coalcomán	121 059	88 396
Nuevo León	65 781	73 634
Galeana	65 781	73 634
Puebla	1 836	-----
Xicotepc de Juárez	1 836	-----
Sonora	134 120	208 910
Pesqueira	134 120	208 910
Zacatecas	3 104	916
Mazapil	3 104	916

Exportación.

	1984		1985 <sup>PI</sup>	
	Kg(10 <sup>6</sup> )	\$(10 <sup>8</sup> )	Kg(10 <sup>6</sup> )	\$(10 <sup>8</sup> )
Fracción arancelaria				
forma de presentación y				
país de destino.				
Total	402 070		315 298	
Sulfato de Bario natural				
sin concentrar	51.516	357 605	34.674	315 298
Costa Rica	3.326	33 618		

	1984		1985 <sup>PI</sup>	
	Kg(10 <sup>6</sup> )	\$(10 <sup>8</sup> )	Kg(10 <sup>6</sup> )	\$(10 <sup>8</sup> )
Fracción arancelaria				
forma de presentación y				
país de destino.				
Cuba	0.250	1 875		
Estados Unidos	40.475	267 984	34.674	315 298
Venezuela	7.484	54 148		
Sulfato de Bario natural				
en concentrados	0.585	6 078		
Estados Unidos	0.585	6 078		
Sulfato de Bario natural				
en concentrados y con molido				
superior a malla 200	1.940	38 321		
Cuba	1.940	38 321		

**Importación.**

	1984		1985 <sup>PI</sup>	
	Kg <sup>1</sup> (10 <sup>6</sup> )	\$(10 <sup>3</sup> )	Kg(10 <sup>6</sup> )	\$(10 <sup>3</sup> )
Fracción arancelaria				
forma de presentación y				
país de origen.				
Total		3 073		2 318

**Sulfato de Bario**

Cespato pesado)	0.0258	1 825	0.0107	1 591
Estados Unidos	0.0258	1 825	0 0107	1 591

Kg<sup>1</sup> = peso bruto.

PI = cifras preliminares.

**Importación de BaSO<sub>4</sub>**

Empresa	Valor	Volumen	Precio	Unidad
	(U. S.-DLS)		(U. S.-DLS)	
Química Hoechst Mexico	89,984	138 748	0.65	KG.
Productos Darex S.A. C.V.	5,681	11 397	48.00	KG.
Acabados textiles Mex.	60.00	1.00	60.00	KG.
Lab. Senosiain S.A.	7,154	1 878	3.81	KG.
Cia. Ind. Willer S.A.	954.00	25.00	38.16	KG.
<b>América Médica Asociados</b>				
S. A. C. V.	5,479	5 328	1.03	KG.
Messer Griesheim Mex.	2,725	3 310	0.82	KG.
U. T. P. Ind. Mex. S. A.	9,894	5 951	1.53	KG.

**USOS DEL SULFATO DE BARIO.**

El 90% de la producción de barita se destina a la perforación de pozos petroleros. En 1980 se utilizaron alrededor de  $4.0 \times 10^6$  ton. de sulfato de bario para este fin<sup>(10)</sup>.

El sulfato de bario, se utiliza en forma de suspensión acuosa ya que actúa como lubricante al cubrir la pared del taladro. (debido a que es un material de alta densidad, químicamente muy inerte, es un material moderadamente no abrasivo, y debido fundamentalmente a su relativa disponibilidad y razonable costo.), evitando que se hunda éste bruscamente. Consecuentemente produce la ruptura de la superficie que se está taladrando, además contribuye a disminuir la gran presión de salida del gas y el gran flujo de salida del petróleo.

La barita se utiliza como "carga" ó "extendedor"<sup>(11)</sup> en pinturas, especialmente en cubiertas de automóviles, donde absorbe poco aceite.

La barita es utilizada también como "carga" en plásticos y hules<sup>(12)</sup>. En pisos y alfombras hechas de espuma de poliuretano, la barita incrementa grandemente su densidad y facilita las condiciones de operación.

En la Industria del vidrio y la cerámica; la barita es utilizada como un buen aditivo de flujo, además de incrementar el índice de refracción del vidrio, por lo que un vidrio fino está constituido de carbonato de bario ( $BaCO_3$ ).

En la industria química y del vidrio es muy importante que la barita tenga un bajo contenido de Hierro, Fe, preferentemente menor al 1%. La barita es utilizada también en la producción de colorantes y es "blanqueada" por tratamiento ácido y

posteriormente con agentes reductores como el sulfito de sodio, utilizado para remover y decolorar los compuestos de hierro<sup>(12)</sup>.

En suma la barita es un material virgen listo para producir otros compuestos químicos de Bario y que generalmente se transforma a Sulfuro de Bario (BaS).

#### SUFATO DE BARIO PRECIPITADO.

Para algunos propósitos, la forma del sulfato de bario no es satisfactoria por lo que es utilizado en su lugar el sulfato de bario precipitado.

El sulfato de bario precipitado es utilizado directamente en colorantes y es conocido como fijador blanco.

Para propósitos médicos el sulfato de bario precipitado es utilizado en el papel de fotografía y se conoce por su nombre químico, sulfato de bario.

Este fijador para el color blanco (sulfato de bario precipitado) es hecho apartir de una mezcla de soluciones acuosas de sulfuro de bario y sulfato de sodio bajo condiciones de operación controladas y el producto es un precipitado de partículas uniformes finas.



El sulfuro de sodio es el co-producto, el cual es recuperado. Normalmente el sulfato de bario precipitado es un importante colorante, este fijador blanco presenta un bajo grado de carga en el carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>) y en el Yeso.

Otro método mediante el cual se obtiene sulfato de bario precipitado, es haciendo reaccionar una solución acuosa purificada

de sulfato de zinc y sulfuro de bario.



Este tipo de precipitado es utilizado en cubiertas. El producto de reacción es un precipitado blanco el cual contiene cantidades estequiométricas de sulfuro de zinc.

Las dos soluciones son agregadas en proporciones equimolares producen la precipitación de todos los iones, separandose de la fase acuosa. El pigmento se moja en grado pequeño y es secado por calcinación en ausencia de oxígeno, ya que con esto hay un mejor control del crecimiento del tamaño del grano hasta un óptimo.

El producto es usado como base en pinturas de agua, papel, tintas, fabricación de cubiertas, plásticos, hules y linoleum. Una de las nuevas aplicaciones de este tipo de materiales su uso como componente en el papel utilizado en aparatos de alta velocidad.

Este tipo de sulfato de bario precipitado es un pigmento blanco ampliamente utilizado.

El sulfato de bario es un material constituido de partículas de tamaño de grano fino, es considerado como apoyo para los colorantes debido a que es muy sensitivo a la luz en emulsión. Su carácter blanco neutro mejora la apariencia en la impresión fotográfica, para lo cual se requiere una excelente dispersión y la aglomeración de las partículas se produce durante el secado del fijador blanco (sulfato de bario precipitado). De aquí que el sulfato de bario sea el más utilizado en la producción del papel fotográfico<sup>(42)</sup>.

### APENDICE III.

#### REOLOGIA.

La reología es una palabra proveniente de raíces griegas (Rheon = fluir, Logos = estudio). Con este nombre se designa una nueva ciencia que nace en el año de 1929.

La reología se define como la ciencia que estudia la deformación y flujo de la materia

Dos de las primeras ecuaciones reológicas fueron la ley de Hooke (1876), la cual representa el comportamiento de un sólido perfectamente elástico y la ley de la viscosidad de Newton (1886), que representa la conducta del llamado fluido viscoso newtoniano.

A partir de estas dos relaciones y las ecuaciones de la mecánica clásica se derivaron la teoría de la elasticidad y la teoría de la mecánica de los fluidos, áreas que cubren un gran número de aplicaciones. Sin embargo la mayoría de los materiales de interés industrial presentan un comportamiento viscoelástico, el cual es una combinación de la conducta elástica y viscosa. Debido a esto la reología ha adquirido el papel relevante que tiene en la actualidad.

Además de su importancia teórica, la reología tiene gran aplicación práctica. En casi todas las ramas de la industria metalúrgica, del vidrio, del concreto, en pinturas, suspensiones, alimentos, tintas, plásticos y otras, donde se encuentran problemas de diseño de equipo para transportar, procesar o transformar substancias que no se ajustan a los modelos clásicos del comportamiento de un material. Como ejemplos: la fabricación



y condiciones de operación en el procesado de polímeros, fabricación y moldeo de vidrio, procesado de materiales en la industria alimenticia (emulsiones, suspensiones concentradas), fabricación de pinturas, aceites, grasas lubricantes, lodos de perforación, etc. <sup>(22, 28)</sup>

## CLASIFICACIÓN REOLÓGICA DE LOS MATERIALES.

Generalmente los materiales pueden clasificarse como: sólidos de Hooke, materiales viscoelásticos y fluidos newtonianos. Siendo el primero y el último materiales ideales. Un sólido Hookeano es un sólido que obedece la ley de Hooke, la cuál expresa que el esfuerzo es directamente proporcional a la deformación.

Un fluido Newtoniano es un fluido viscoso en el cual el esfuerzo es linealmente proporcional a la rapidez de deformación.

Sin embargo la mayoría de los materiales se encuentra entre los dos extremos y son los llamados materiales viscoelásticos.

De manera general por lo tanto los materiales se clasifican:

### A) Fluidos:

- a) Inelásticos, independientes del tiempo.
- b) Inelásticos, dependientes del tiempo.
- c) Viscoelásticos.

### B) Sólidos

- a) Elástico (recuperación instantánea).
- b) Viscoelástico (recuperación retardada).
- C) Plásticos. (No existe recuperación)

Los fluidos se clasifican como newtonianos y no-newtonianos.

Un fluido newtoniano es aquel en el cual el esfuerzo varía linealmente con la rapidez de deformación, es decir, la viscosidad es constante.

Un fluido no-newtoniano el esfuerzo no varía linealmente con la rapidez de corte, o sea, la viscosidad es una función de la rapidez de corte y del tiempo por lo general.

Los fluidos no-newtonianos se subdividen en :

- a) Inelásticos, independientes del tiempo.
- b) Inelásticos, dependientes del tiempo.
- c) Viscoelásticos.

Los fluidos inelásticos son aquellos que no regresan a su configuración original (comportamiento no-newtoniano) Los independientes del tiempo son aquellos en los cuales la viscosidad sólo depende de la rapidez de deformación o corte. Los fluidos dependientes del tiempo son función del intervalo de tiempo durante el cual el material es deformado.

En base a resultados experimentales para un fluido newtoniano, la relación entre esfuerzo y deformación es lineal, implicando un valor de viscosidad constante. Para un material pseudoplástico, la viscosidad disminuye al aumentar la rapidez de corte. Un fluido dilatante es aquel en el cual la viscosidad aumenta al incrementarse la rapidez de corte. El fluido de Bingham, presenta un esfuerzo limitante,  $\tau_0$ . Cuando  $\tau < \tau_0$  el material tiene una conducta como la de un sólido. Si  $\tau > \tau_0$  el material se comporta como fluido.

En base a los objetivos de la reometría normalmente se determina el comportamiento de fluidos no newtonianos en situaciones de

flujo simple utilizando para ello funciones materiales (viscosidad aparente y diferencia de esfuerzos normales), teniendo por finalidad encontrar una correlación entre estructura molecular y conducta del material, es decir, entre propiedades del material y su comportamiento observado en situaciones prácticas.

También se involucra la predicción del comportamiento en situaciones de flujo más complejas a partir de resultados experimentales reométricos simples. Por lo que este objetivo es más sofisticado y difícil ya que se tienen que construir ecuaciones reológicas que sean capaces de predecir el comportamiento del material en la práctica.

Cuando se efectúan experimentos a temperatura constante en un fluido newtoniano, se determina una sola propiedad reológica característica del material), conocida como viscosidad.

Al experimentar con un fluido polimérico se obtiene una serie de propiedades materiales o funciones materiales, que se diferencian de las propiedades materiales de los fluidos newtonianos porque las funciones materiales de los fluidos no newtonianos son dependientes de la rapidez de corte, frecuencia, tiempo, etc.

Existen dos grupos importantes en los que se clasifican los fluidos no newtonianos:

- a) Flujos de corte.
- b) Flujos extensionales.

Los flujos de corte son importantes en operaciones industriales como la extrusión, inyección, etc. A su vez los flujos extensionales son de gran importancia industrial en procesos

como; el moldeo por soplado, termo-formado etc.

#### A) FLUJOS Y DEFORMACIONES DE CORTE.

Este tipo de flujo ha sido el más estudiado porque existen flujos de importancia práctica (como flujos en tuberías circulares perfiles planos, boquillas, etc.) los cuales son fluidos de corte o se pueden aproximar a estos y además la técnica experimental de medición es relativamente sencilla.

En este tipo de flujos es posible medir varias funciones los materiales tales como:

- a) Viscosidad,  $\eta$  ( $\dot{\gamma}$ ).
- b) Primera diferencia de esfuerzos normales,  $\sigma_{11} - \sigma_{22}$ .
- c) Viscosidad dinámica,  $\eta$  (W).
- d) Módulo de almacenamiento,  $G'$ (W).

De estas propiedades, la viscosidad representa el comportamiento viscoso del material, mientras que  $(\sigma_{11} - \sigma_{22})$ ,  $\eta'$ (W), y  $G'$ (W) representan el carácter elástico del fluido. En el presente trabajo solamente se determino la viscosidad del polietileno de baja densidad con sulfato de bario. Desde el punto de vista experimental existen dos tipos de reómetros:

- a) Rotacionales.
- b) Capilares o Slits.

Los dispositivos rotacionales, se basan en la medición de fuerzas y torques ejercidas por el material de prueba sobre alguna de las diferentes geometrías empladas, como, la de cono plato, placas paralelas, etc. La deformación es aplicada al material mediante la rotación de alguno de los miembros del aparato. La

característica de estos aparatos es que el material de prueba debe estar confinado por los miembros del aparato.

Los dispositivos del tipo capilar o slit, se basan en medir la fuerza necesaria para que un fluido fluya a lo largo de un ducto de sección circular (capilar) ó rectangular (slit)<sup>(22,28)</sup>.

#### REÓMETROS ROTACIONALES.

Este tipo de aparatos son los más versátiles para medir funciones materiales de polímeros, debido a que la mayor parte de sus diferentes geometrías son capaces de medir propiedades viscoelásticas como la viscosidad dinámica ( $\eta'$ ), diferencia primaria y secundaria de esfuerzos normales ( $\sigma_{11} - \sigma_{22}$ ,  $\sigma_{22} - \sigma_{33}$ ), módulo de almacenamiento ( $G'$ ).

Estos instrumentos son útiles para trabajos que requieran bajos valores de rapidez de deformación ( $\dot{\gamma} \approx 1 \text{ seg.}^{-1}$ ). Además que las funciones materiales en este tipo de aparatos se obtienen directamente de las mediciones experimentales sin necesidad de efectuar correcciones. La única limitación de este tipo de dispositivos es que sólo trabajan a valores bajos de rapidez de corte.

A valores altos de rapidez de corte ( $\dot{\gamma}$ ) el flujo se vuelve inestable por la aparición de flujos secundarios, en gran parte provocados por los efectos inerciales. Para el caso de polímeros fundidos el valor límite de  $\dot{\gamma}$  (antes de la aparición de flujos secundarios) es  $\approx 1 \text{ seg.}^{-1}$ .

Los instrumentos comerciales de este tipo, que pueden aplicarse a polímeros fundidos son:

- a) Espectrómetro reométrico (mecánico).
- b) Reogonómetro Weissenberg.
- c) Viscosímetro de cono y plato Ferranti.
- d) Haake Rotovisco.

De todos el más versátil, útil y de diseño avanzado es Espectrómetro reométrico mecánico y el más caro. Este opera de diferentes modos y utiliza una amplia variedad de geometrías que incluyen la de cono y plato, placas paralelas, etc. Este y el Weissenberg tienen además la capacidad de separar las propiedades viscosas y elásticas. Las miden en función de la frecuencia y de la temperatura. El Haake y el viscosímetro ferranti no miden propiedades viscoelásticas y están limitados a un máximo de  $\eta = 10^{-4}$  poise.

#### REÓMETROS CAPILARES Y SLITS.

Los capilares sólo son capaces de medir viscosidad  $\eta(\dot{\gamma})$ . El slits mide viscosidad y primera diferencia de esfuerzos normales. El rango para este tipo de aparatos está dado para valores de  $\dot{\gamma} > 10 \text{ seg.}^{-1}$ . Su empleo es sencillo, pero tiene ciertas limitaciones. Entre las más importantes están: la necesidad de efectuar correcciones para obtener la viscosidad verdadera, la degradación del material por disipación viscosa, etc.

Los instrumentos comerciales tipo (capilar) están:

- a) De carga constante.
- b) De rapidez de deformación constante.

Del tipo de carga constante, el Melt Indexer (medidor de flujo)

es el más utilizado aún cuando tiene severas limitaciones. Se emplea en la industria como control de calidad.

Los instrumentos de rapidez de deformación constante son reómetro capilar y el reómetro sieglaff-mckelvey. En estos aparatos una barra móvil, desplazándose a velocidad constante, empuja un émbolo dentro del barril forzando al polímero a salir a través de un capilar. La presión en la parte superior del polímero fundido en el barril o receptor es continuamente medida por una celda sensora de fuerza.

Este tipo de aparatos son utilizados en la industria del plástico, debido a que proporcionan información reológica en un rango de deformación semejante a la utilizada en las operaciones de procesado de los plásticos industriales. Estos instrumentos son también más económicos<sup>(22)</sup>.

#### DISPOSITIVOS QUE MIDEN FUNCIONES MATERIALES EN FLUJOS EXTENSIONALES.

Para medir las propiedades de este tipo de flujos existen dificultades experimentales, ha sido en los últimos años cuando se han desarrollado aparatos para medir este tipo de flujos. Estas dificultades son; la muestra debe ser soportada de tal manera que se elimine la fuerza de la gravedad como posible causa de la deformación y a la vez no se altere el proceso de extensión. Otro de los problemas se origina por el cambio de forma durante la extensión.

Un tercer problema es asociado con la necesidad de aplicar una fuerza a los extremos de la muestra. Es decir se requiere la

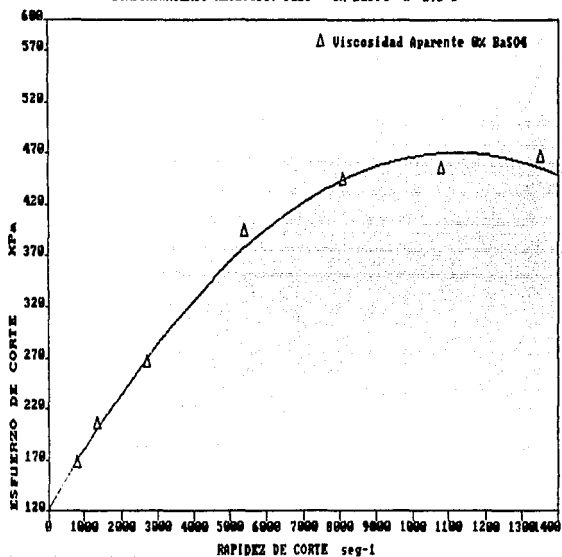
aplicación de un esfuerzo de tensión a través de la interfase  
sólido-fluido<sup>(22,23)</sup>



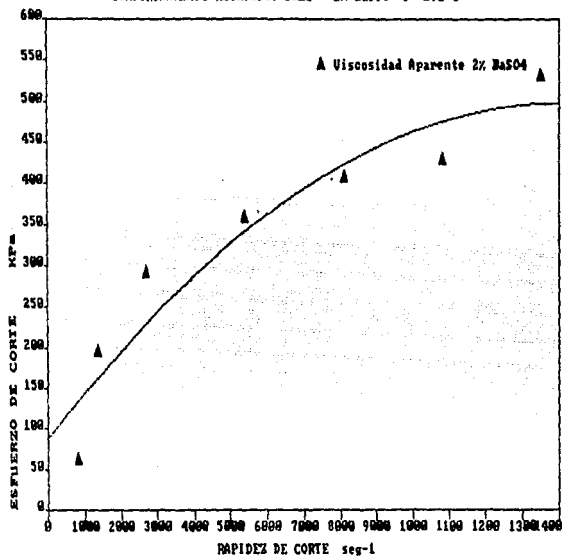
## APENDICE IV.

### CURVAS DE FLUJO

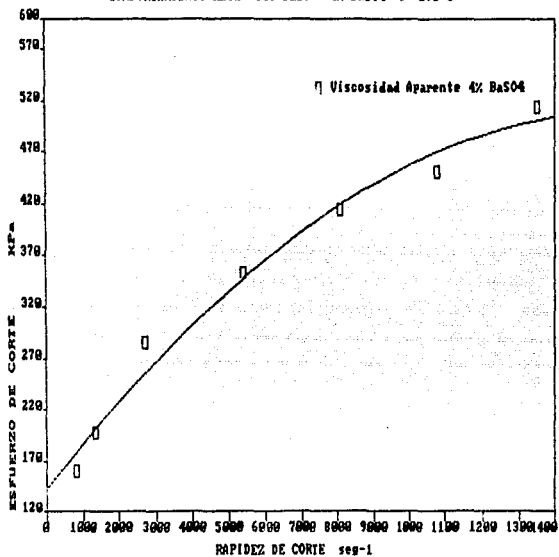
COMPORTAMIENTO REOLOGICO PEBD + 8% BaSO4 a 178 C



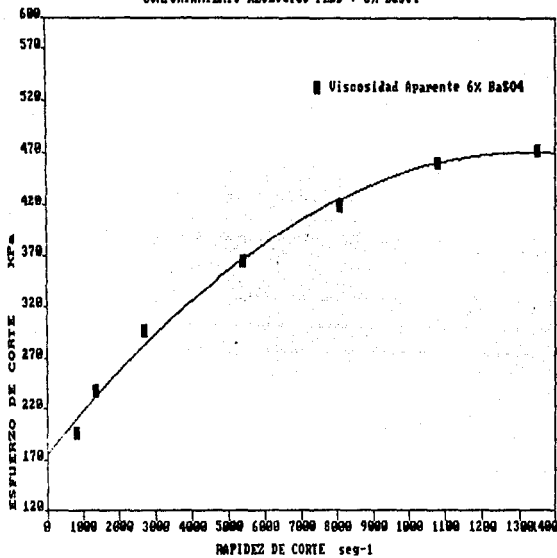
COMPORTAMIENTO REOLOGICO PEBB + 2% BaSO4 @ 170 C



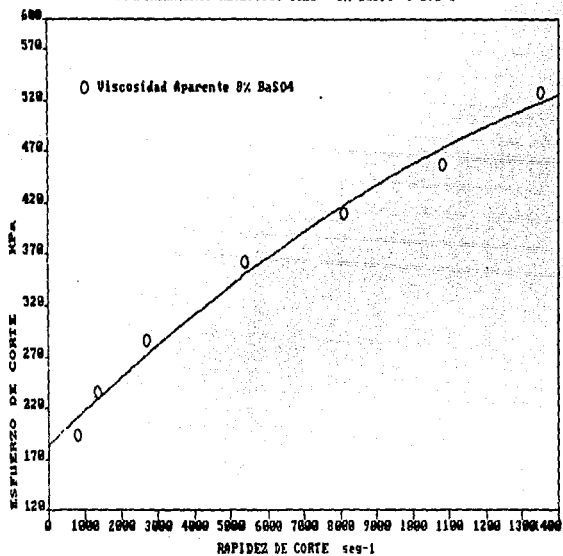
COMPORTAMIENTO REOLOGICO PEBB + 4% BaSO4 @ 170 C



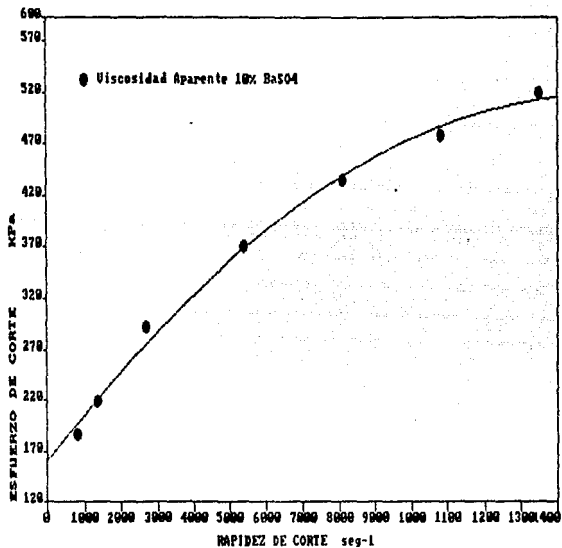
COMPORTAMIENTO REOLOGICO PEBD + 6% BaSO4



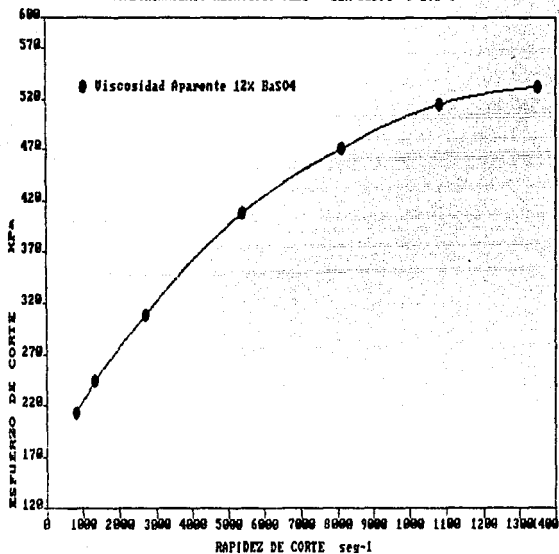
COMPORTAMIENTO REOLOGICO PEBD + 8% BaSO4 @ 170 C



COMPORTAMIENTO REOLOGICO PEBD + 10% BaSO4 @ 170 C

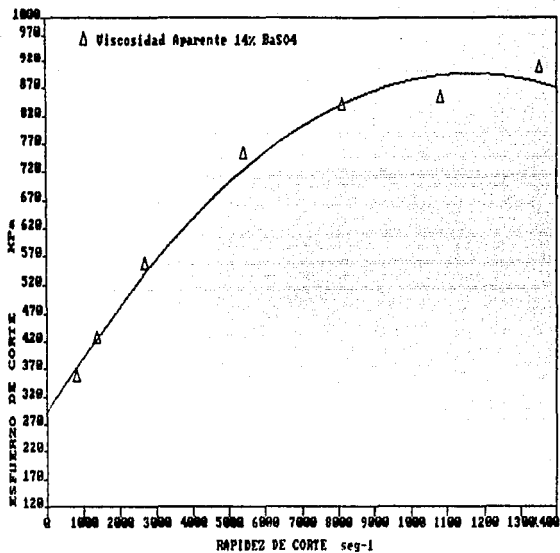


COMPORTAMIENTO REOLOGICO PEBD + 12% BaSO4 P 178 C

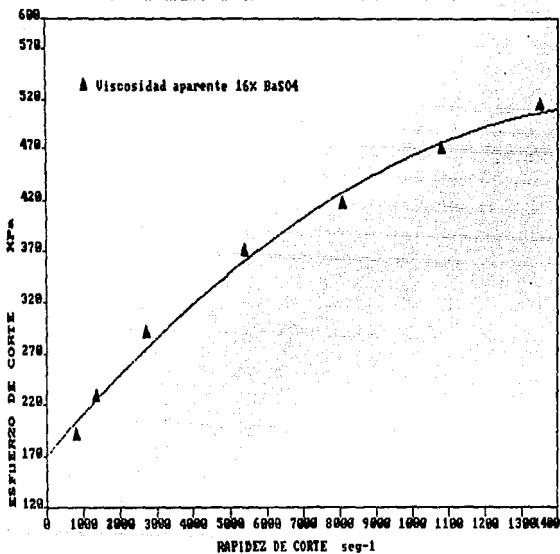




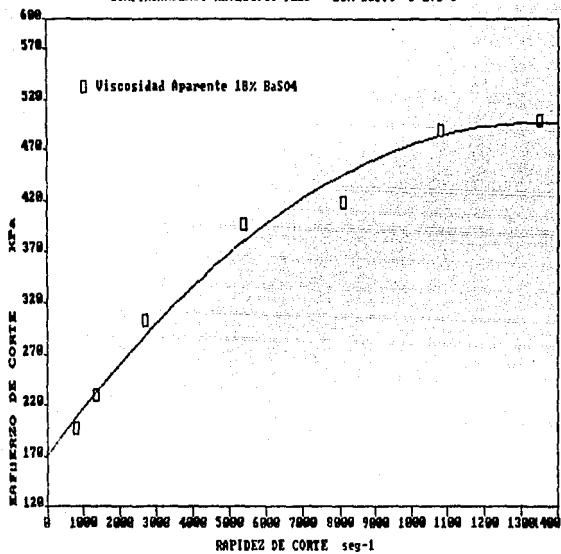
COMPORTAMIENTO REOLOGICO PEBD + 14% BaSO4 @ 170 C



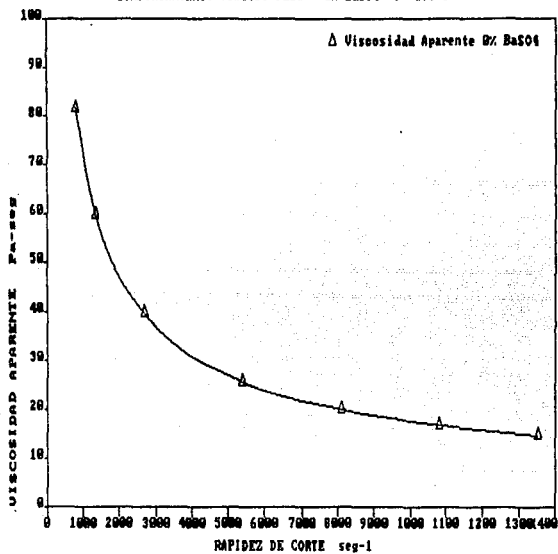
COMPORTAMIENTO REOLOGICO PEBD + 16% BaSO4 @ 178 C



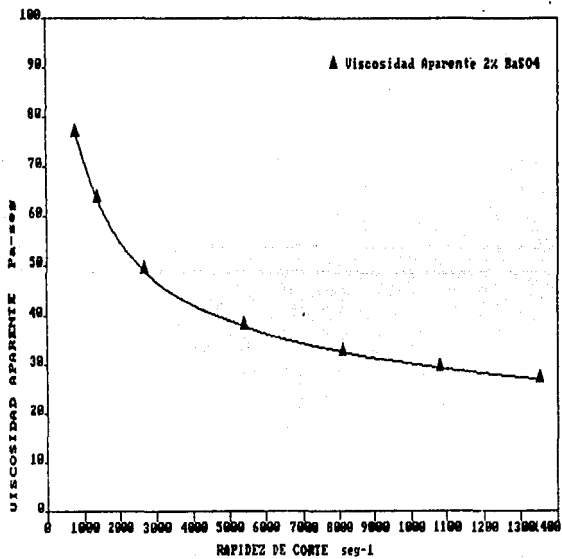
COMPORTAMIENTO REOLOGICO PEBD + 18% BaSO4 @ 170 C



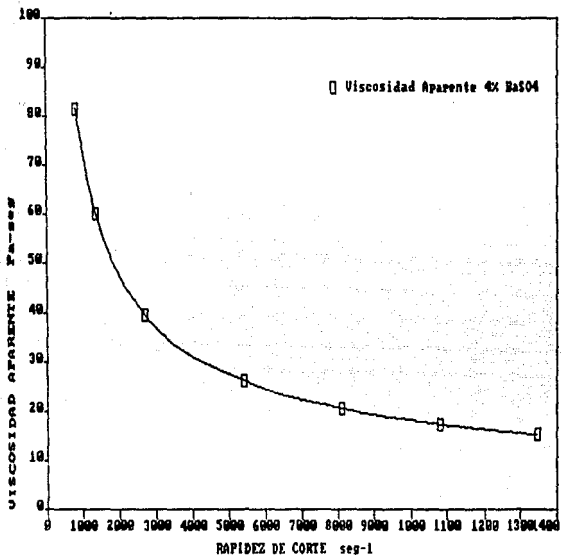
COMPORTAMIENTO VISCOSO FEBD + 8% BaSO4 @ 170 C



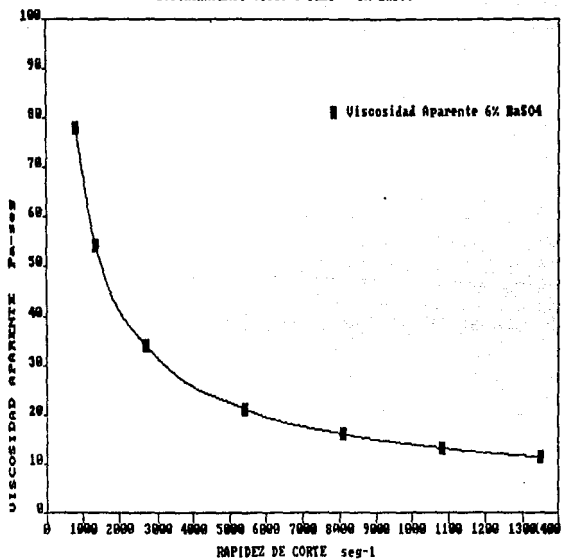
COMPORTAMIENTO VISCOSO PEBD + 2% BaSO4 @ 178 C



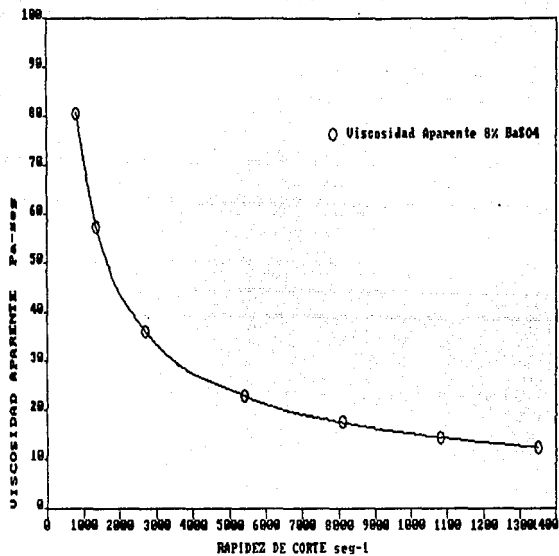
COMPORTAMIENTO VISCOSO PEBD + 4% BaSO4 @ 170 C



COMPORTAMIENTO VISCOZO PEBD + 6% BaSO4

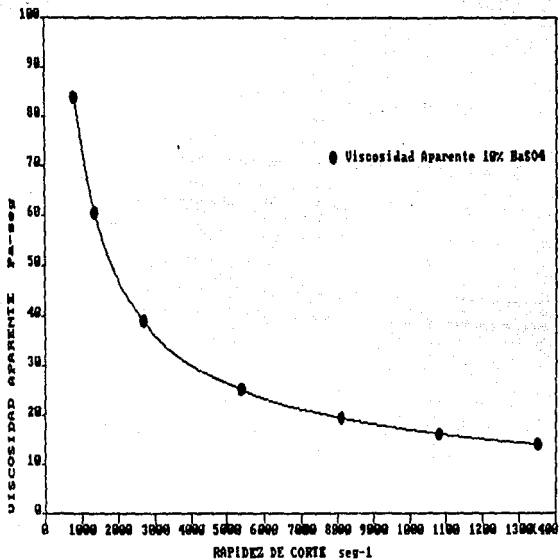


COMPORTAMIENTO VISCOZO FEBD + 8% BaSO4

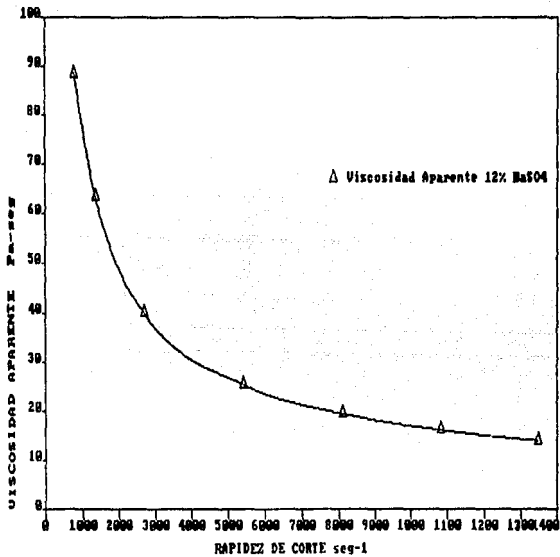




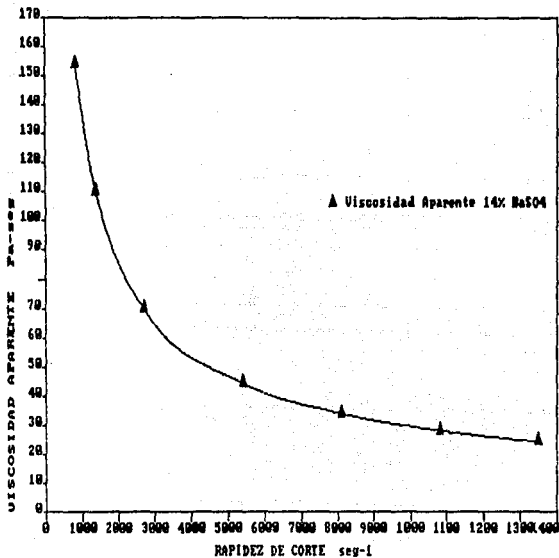
COMPORTAMIENTO VISCOZO PEZO + 18% BaSO4 @ 170 C



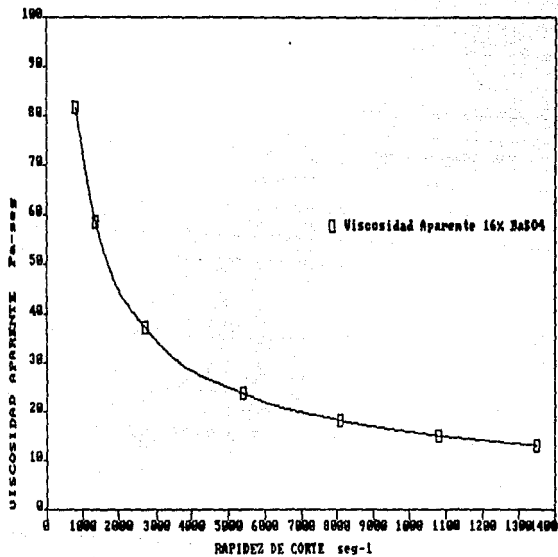
COMPORTAMIENTO VISCOZO PEBD + 12% BaSO4 @ 170 C



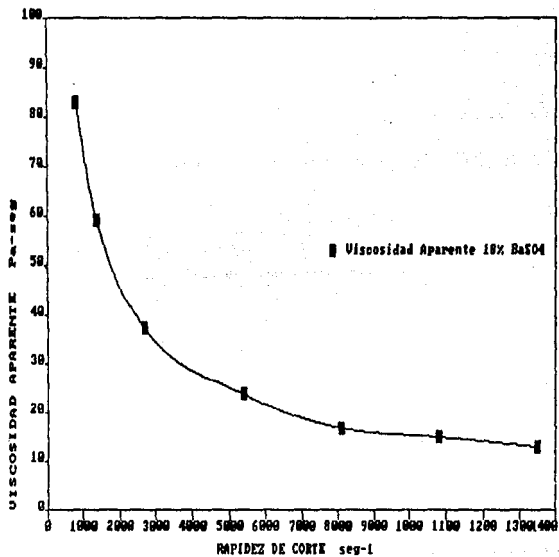
COMPORTAMIENTO VISCOZO PEDD + 14 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> @ 170 C



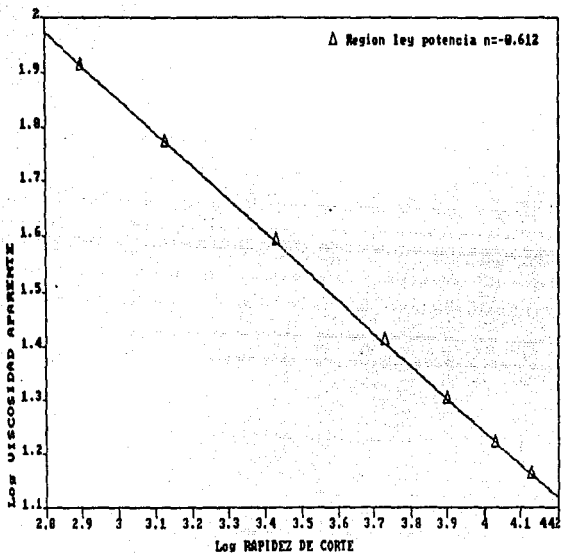
COMPORTAMIENTO VISCOZO PERB + 16% BaSO<sub>4</sub> @ 170 C



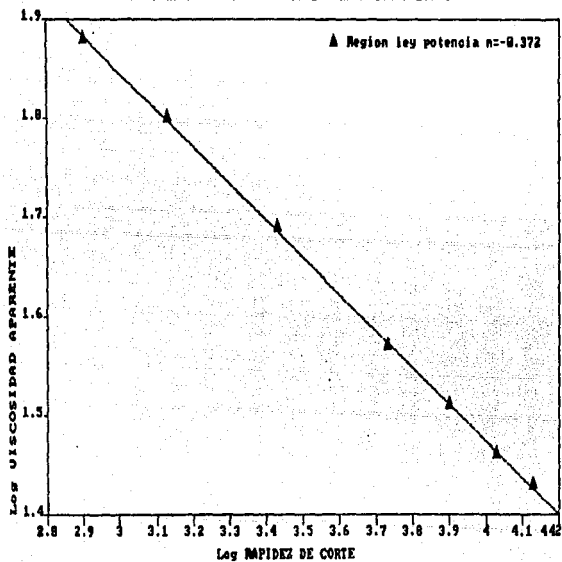
COMPORTAMIENTO VISCOZO PEBD + 18% BaSO<sub>4</sub> @ 170 C



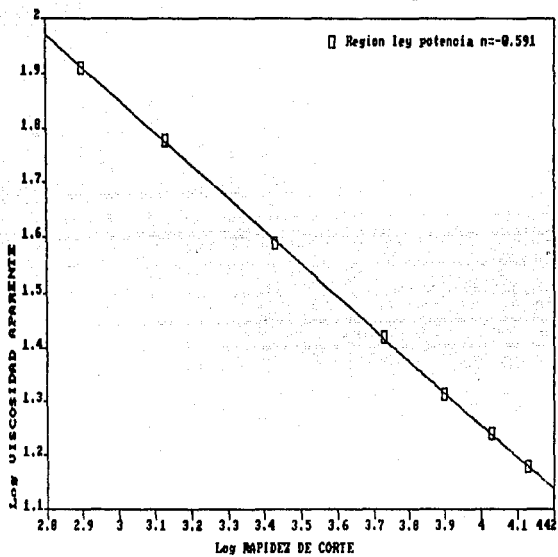
COMPORTAMIENTO REOLOGICO FEED + 0 % BaSO4 @ 170 C



COMPORTAMIENTO REOLOGICO PEBD + 2% BaSO4 @ 170 C

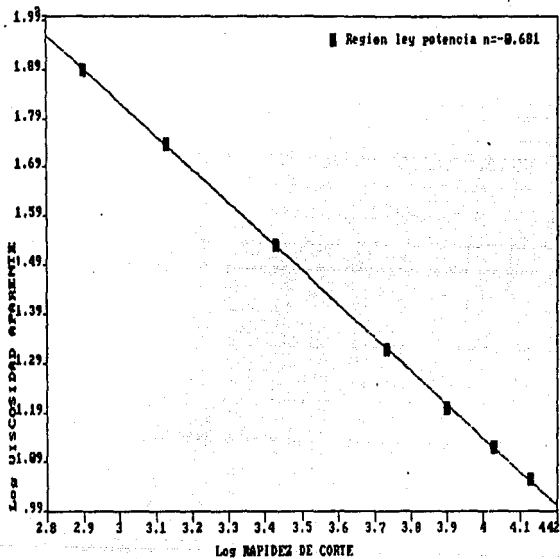


COMPORTAMIENTO REOLOGICO PEBD + 4% BaSO4 @ 170 C

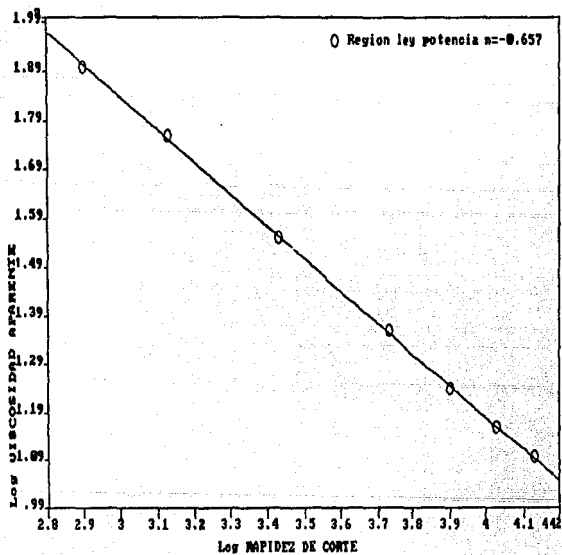




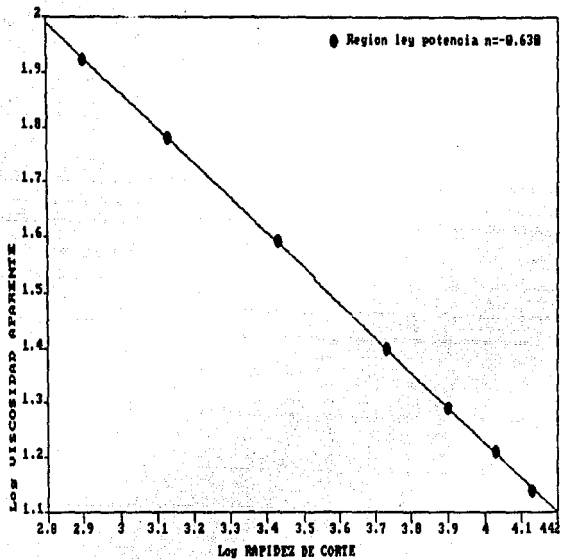
COMPORTAMIENTO REOLOGICO PEBD + 6 % BaSO4 @ 170 C



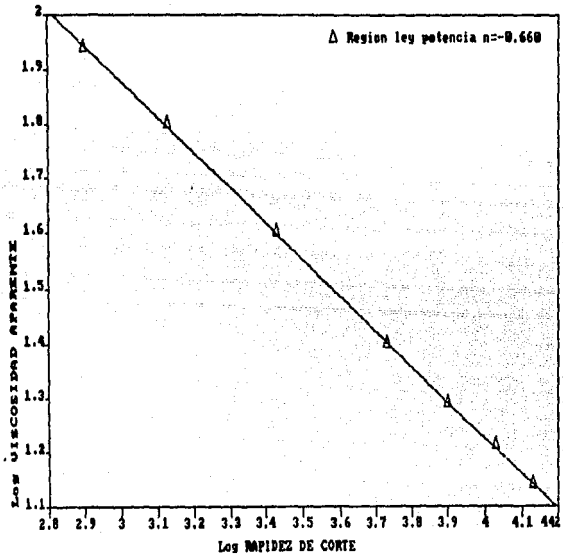
COMPORTAMIENTO REOLOGICO FEED + 8 % BaSO4 @ 170 C



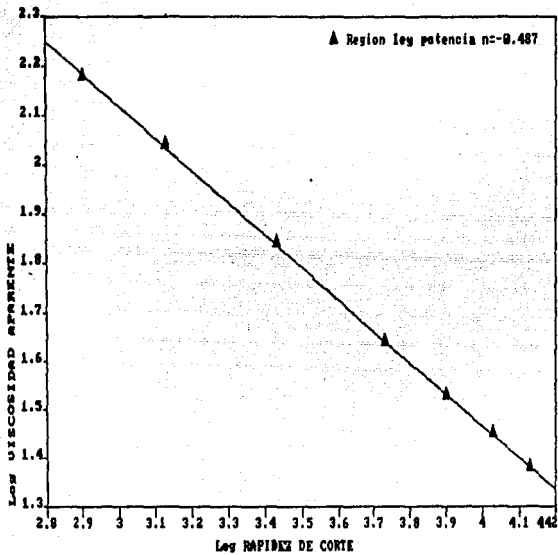
COMPORTAMIENTO REOLOGICO PEBD + 18 % BaSO4 @ 170 C



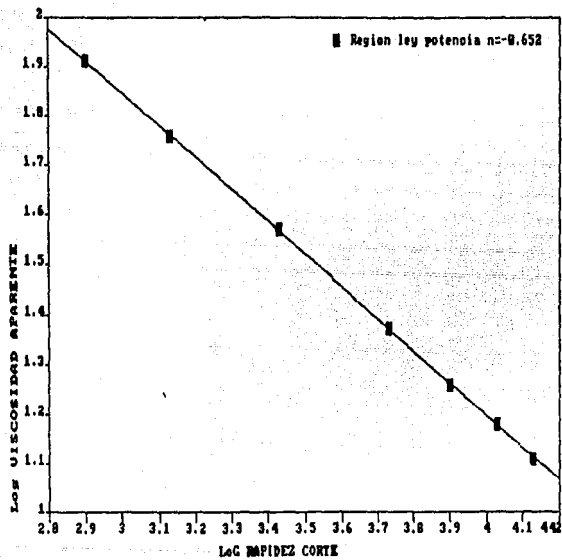
COMPORTAMIENTO REOLOGICO FEBD + 12 % BaSO4 @ 170 C



COMPORTAMIENTO REOLOGICO PEBD + 14% BaSO4 @ 170 C



COMPORTAMIENTO REOLOGICO FEED + 16 X BaSO4 @ 170 C



COMPORTAMIENTO REOLOGICO PEBD + 18% BaSO4 @ 170 C

