



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

MATERIALES COMPUESTOS A BASE DE POLIETILENO DE
ALTA DENSIDAD RECICLADO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

ARTURO AGUIRRE FLORES



MÉXICO, D.F.

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO

VOCAL: Profesor: CARLOS GUZMAN DE LAS CASAS

SECRETARIO: Profesor: ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS

1er. SUPLENTE: Profesor: FRANCISCO LÓPEZ SERRANO RAMOS

2° SUPLENTE: Profesor: MODESTO JAVIER CRUZ GOMEZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES.
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

ASESOR DEL TEMA: DR. ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS

(nombre y firma)

SUSTENTANTE (S): ARTURO AGUIRRE FLORES

(nombre (s) y firma (s))

Agradecimientos.

Quiero agradecer a:

La UNAM y la Facultad de Química por brindarme la oportunidad de realizar una gran carrera en un gran lugar, el mejor lugar.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por hacer de mi estancia durante el servicio social, la estancia académica y la tesis de licenciatura algo inolvidable y lleno de enseñanzas

A mi asesor, el Dr. Antonio Sánchez Solís, por su apoyo y paciencia durante la larga realización de este proyecto.

Al Ing. Ernesto Sánchez por su ayuda durante la realización de las pruebas mecánicas en repetidas ocasiones.

A Esteban Fregoso por su ayuda y la rápida realización del análisis térmico.

A Omar Novelo por su ayuda en la obtención de las micrográficas utilizando microscopia electrónica de barrido.

A David Ibarra por su ayuda en la obtención de las curvas de flujo en el laboratorio de reología.

A todo el personal del IIM que alguna vez me ayudo o brindo facilidades durante la realización de este proyecto.

Al Dr. Marco Antonio Uresti y al M. en C. Carlos Guzmán de las Casas por su apoyo y paciencia durante la revisión de este trabajo.

A los grandes profesores de la Facultad de Química cuyas excepcionales clases dejaron huella: Salvador Granados, Jesús González, Enrique Bazúa, Milton Medeiros, Octavio Manero, Mariano y Ricardo Pérez, Celestino Montiel, Fernando Barragán, Francisco López-Serrano y Alejandro Anaya.

A Maximiliano Aguilar, Mariano Dávalos, José González y Cesar Santoyo, iconos del polo acuático universitario, por nunca dejar de creer en mí y brindarme su apoyo.

A los integrantes del equipo de polo acuático de la UNAM y de la selección nacional por su apoyo y por esas buenas mañanas y tardes de entrenamiento que hicieron más fácil terminar la carrera sin perder la cordura.

A los integrantes de Koalas Rugby por su apoyo y demostrar que la amistad y el amor por lo que hacemos está por encima de cualquier cosa.

A los integrantes del sótano por las incontables noches y madrugadas de trabajo, estudio y reflexión.

A todas aquellas personas que están o estuvieron conmigo durante estos largos años e hicieron posible llegar hasta aquí.

Finalmente, a mi familia por su apoyo incondicional en todo lo que hago y en todo momento y que sin ellos no sería nada. A mis papas, por brindarme todo aquello que necesité, por más trivial que pareciera. A mi hermana Marian, por sus consejos y por estar ahí siempre.

Índice.

Listado de Tablas.....	IX.
Listado de Figuras.....	IX.
Listado de Símbolos y Acrónimos.....	XI.
Introducción.	
Resumen.....	XIII.
Objetivos.....	XIV.
Hipótesis.....	XIV.
Capítulo Primero.	
1. Marco Teórico.	
1.1 Polietileno.....	1.
1.1.1 Polietileno de Alta Densidad.....	1.
1.1.2 Mercado del Polietileno.....	2.
1.1.3 Reciclado del Polietileno.....	3.
1.2 Mezcla de Polímeros.....	4.
1.2.1 Mezclas PEAD-PP.....	5.
1.3 Mezclas Poliméricas Reforzadas.....	6.
1.4 Refuerzos.....	9.
1.4.1 Carbonato de Calcio.....	9.
1.4.2 Nano arcillas.....	10.
1.4.2.1 Arcilla Montmorillonita.....	11.
1.4.2.2 Arcilla Bentonita.....	13.

1.4.3 Polímeros Reforzados con Fibra.....	13.
1.4.3.1 Fibra de Vidrio.....	14.

Capítulo Segundo.

2. Metodología.

2.1 Procesamiento.....	16.
2.1.1 Extrusión Reactiva.....	16.
2.1.2 Inyección.....	17.
2.2 Pruebas Mecánicas.....	18.
2.2.1 Impacto.....	18.
2.2.2 Tensión.....	18.
2.3 Microscopía.....	19.
2.3.1 Preparación de Muestras.....	20.
2.4 Propiedades Térmicas.....	22.
2.5 Reología.....	23.
2.6 Preparación de los Compuestos.....	24.
2.6.1 Polietileno de Alta Densidad Reciclado.....	24.
2.6.2 Compuestos PEAD/Carbonato de Calcio.....	24.
2.6.3 Compuestos PEAD/Arcilla.....	24.
2.6.3.1 Tratamiento de bentonita.....	26.
2.6.3.2 Compatibilización.....	27.
2.6.3.3 Procesamiento.	29.
2.6.4 Compuestos PEAD/Fibra de Vidrio.	29.

Capítulo Tercero.

3. Diseño Experimental.

3.1 Diagrama de Flujo.....	30.
3.2 Equipo Utilizado.....	31.
3.3 Materiales.....	31.
3.4 Procesamiento y determinación de propiedades de la muestra patrón.....	32.
3.5 Obtención de compuestos.....	32.
3.5.1 Obtención del compuesto PEADr/CaCO ₃	32.
3.5.2 Obtención del compuesto PEADr/Arcilla.....	33.
3.2.2.1 Compatibilización.....	33.
3.2.2.2 Arcillas.....	33.
3.2.2.3 Concentraciones.....	33.
3.5.3 Obtención del compuesto PEADr/ Arcilla con compatibilizante.....	34.
3.2.3.1 Compatibilización.....	34.
3.2.3.2 Arcillas.....	34.
3.2.3.3 Concentraciones.....	34.
3.6 Creación del compuesto híbrido PEADr/Arcilla/Fibra de Vidrio.....	35.
3.3.1 Compatibilización.....	35.
3.3.2 Arcillas.....	36.
3.3.3 Concentraciones.....	36.
3.7 Microscopía.....	37.
3.8 Análisis térmico.....	37.
3.9 Reología.....	38.

Capítulo Cuarto.

4. Resultados y Discusión.

4.1 Determinación de las propiedades de la muestra testigo.....	39.
4.2 Obtención de los compuestos sencillos.....	39.
4.2.1 Obtención del compuesto PEADr/CaCO ₃	39.
4.2.2 Obtención del compuesto PEADr/Arcilla.....	42.
4.2.3 Obtención del compuesto PEADr/Arcilla con compatibilizante.....	46.
4.3 Creación del compuesto híbrido PEADr/Arcilla/Fibra de Vidrio.....	53.
4.4 Microscopía.....	61.
4.5 Análisis térmico.....	71.
4.6 Reología.....	72.

Capítulo Quinto.

5. Conclusiones.....	75.
Referencias.....	79.
Anexo I – Termogramas.....	81.

Listado de tablas.

4.1. Propiedades mecánicas de la muestra testigo.....	38.
---	-----

Listado de figuras.

1.1 Estructura de la arcilla montmorillonita.....	11.
2.1 Obtención de las muestras para microscopía.....	21.
2.2 Esquema de las estructuras de arcilla intercalada y exfoliada.....	25.
2.3 Curvas TGA para la bentonita pura y bentonita modificada con lisina.....	27.
2.4 Compatibilización del nanocompuesto de PEADr.....	28.
4.1 Pruebas de Impacto para los compuestos con CaCO_3	40.
4.2 Módulo de Young para los compuestos con CaCO_3	41.
4.3 Tenacidad para los compuestos con CaCO_3	42.
4.4 Módulo de Young para los compuestos con arcilla.	43.
4.5 Resistencia a fractura para los compuestos con arcilla.....	43.
4.6 Tenacidad para los compuestos de arcilla.....	44.
4.7 Resistencia a tensión para los compuestos de arcilla.....	45.
4.8 Pruebas de impacto para los compuestos de arcilla con compatibilizante.....	46.
4.9 Módulo de Young para los compuestos de arcilla con compatibilizante.....	47.
4.10 Tenacidad para los compuestos de arcilla con compatibilizante.....	48.
4.11 Resistencia a fractura para los compuestos de arcilla con compatibilizante.....	50.
4.12 Resistencia a tensión para los compuestos de arcilla con compatibilizante.....	51.

4.13 % Deformación fractura para los compuestos de arcilla con compatibilizante.....	52.
4.14 Pruebas de impacto para los compuestos híbridos PEADr/arcilla/fibra de vidrio..	54.
4.15 Módulo de Young para los compuestos híbridos PEADr/arcilla/fibra de vidrio.....	55.
4.16 Tenacidad para los compuestos híbridos PEADr/arcilla/fibra de vidrio.....	56.
4.17 Resistencia a fractura para los compuestos híbridos PEADr/arcilla/fibra de vidrio.....	57.
4.18 Resistencia a tensión para los compuestos híbridos PEADr/arcilla/fibra de vidrio.....	58.
4.19 % Deformación en fractura para los compuestos híbridos PEADr/arcilla/fibra de vidrio.....	59.
4.20 SEM para la muestra 1 a magnificación de 2.5 Kx.....	62.
4.21 SEM para la muestra 1 a magnificación de 15 Kx.....	63.
4.22 SEM para la muestra 9 a magnificación de 2.5 Kx.....	64.
4.23 SEM para la muestra 9 a magnificación de 15 Kx.....	64.
4.24 SEM para la muestra 14 a magnificación de 2.5 Kx.....	65.
4.25 SEM para la muestra 14 a magnificación de 15 Kx.....	66.
4.26 SEM para la muestra 19 a magnificación de 2.5 Kx.....	67.
4.27 SEM para la muestra 19 a magnificación de 15 Kx.....	67.
4.28 SEM para la muestra 10 a magnificación de 2.5 Kx.....	68.
4.29 SEM para la muestra 15 a magnificación de 2.5 Kx.....	69.
4.30 SEM para la muestra 26 a magnificación de 2.5 Kx.....	70.
4.31 SEM para la muestra 30 a magnificación de 2.5 Kx.....	70.

4.32 Curvas de flujo de las muestras 1, 9, 14,15, 27y 30.....	72.
A1.1 Termograma para la muestra 1.....	81.
A1.2 Termograma para la muestra 9.....	82.
A1.3 Termograma para la muestra 14.....	83.
A1.4 Termograma para la muestra 15.....	84.

Listado de Símbolos y Acrónimos.

PE – Polietileno.

PEAD – Polietileno de alta densidad.

PEBD – Polietileno de baja densidad.

PELBD – Polietileno lineal de baja densidad.

PEADr – Polietileno de alta densidad reciclado.

PIB – Poliisobutileno.

PP – Polipropileno.

MAH – Anhídrido maleico.

BPO – Peróxido de Benzoílo.

PEAD-g-MAH – Polietileno de alta densidad injertado con anhídrido maleico.

PP-FV – Polipropileno con fibra de vidrio.

TPO – Olefina termoplástica.

Tg – Temperatura de transición vítrea.

\bar{M}_w – Pesos moleculares promedio.

HDT – Temperatura de distorsión del calor.

PRF – Polímero reforzado con fibra.

PVR – Polímero reforzado con vidrio.

CH₂ – Hidrocarburos totalmente saturados.

CaCO₃ – Carbonato de calcio.

Na⁺ - Cation Sodio.

Ca²⁺ - Cation Calcio.

Z – Numero Atómico.

SEM – Microscopia electrónica de barrido.

BSE – Electrones de reflejo disperso.

SEI – Imagen de electrón secundario.

DSC – Calorimetría por escaneo diferencial.

TGA – Análisis Termogravimétrico.

RPM – Revoluciones por minuto.

g – gramo.

cm – centímetro.

mm – milímetro.

m – metro.

ppm – partes por millón.

phr – partes por ciento.

°C – Grados Celsius.

s – segundo.

MPa – Megapascal.

J – Joule.

% - Porcentaje.

Introducción.

Resumen.

Como resultado de las impurezas, colorantes y residuos de otros polímeros presentes en el polietileno reciclado, así como la degradación térmica y mecánica sufrida durante su tiempo de vida, éste presenta, como es de esperarse, propiedades mecánicas menores que su contraparte virgen. Este trabajo de investigación se enfoca al mejoramiento de las propiedades mecánicas del polietileno de alta densidad reciclado (PEADr) a través de la formulación con refuerzos de tamaño micro y nanométricos y utilizando compatibilización por extrusión reactiva. Se ensayaron como refuerzos carbonato de calcio, nanopartículas de arcilla bentonita, bentonita intercalada con L-lisina y fibra de vidrio.

Trabajos anteriores muestran que el carbonato de calcio mejora la procesabilidad [7][8] e incrementa la resistencia a la tensión y que las nano partículas de arcilla proveen un aumento significativo en la propiedades mecánicas de los compuestos, con contenidos relativamente bajos de relleno.[9]

Durante el desarrollo de este trabajo se encontró que un compuesto híbrido de bentonita modificada con L-lisina y fibra de vidrio muestra una mayor resistencia a la tensión y módulo de Young, comparado con el PEADr sin refuerzos. También, se determinó que la adición de nanopartículas de arcilla y fibra de vidrio, a la matriz polimérica, proporcionan un refuerzo efectivo al compuesto.

Objetivo.

Obtener una formulación para el reciclado de una mezcla de polímeros que contenga una mayor parte de Polietileno de Alta Densidad y que presente mejores propiedades mecánicas que sus precursores.

Hipótesis.

Debido a que el polietileno reciclado contiene otros polímeros, como polipropileno, es necesario compatibilizar estas mezclas para hacer afines las diferentes fases.

Mediante extrusión reactiva, se produce un injerto de una especie química polar, anhídrido maleico, a través de una reacción de radicales libres sobre PEAD. La polaridad adquirida hará una mezcla con mejores propiedades mecánicas.

Capítulo Primero.

Marco Teórico.

1.1 Polietileno.

1.1.1 Polietileno de Alta Densidad.

El polietileno (PE) es uno de los polímeros más simples y baratos. Para formar este polímero, gas metano se convierte primero en etileno, y luego, al aplicar calor y presión, la doble ligadura del etileno se rompe para permitir que átomos adyacentes de carbono se conecten por medio de enlaces simples adicionales que se forman sobre cada átomo de carbono. El resultado es una cadena larga de carbono con 2 átomos de hidrógenos unidos a cada átomo de carbono.

El PE puede tener diversas formas estructurales: PE de alta densidad, PE de baja densidad y PE lineal de baja densidad son las principales. El PE de alta densidad (PEAD) tiene un rango de densidad de 0.941 a 0.965 g/cm³ y está caracterizado como un polímero semicristalino que contiene ambas regiones amorfas y cristalinas. Las regiones cristalinas altamente ordenadas ocurren cuando las cadenas que se ramifican de la cadena principal son pequeñas en número. El PEAD tiene mayor cristalinidad que las otras formas de PE debido a la menor cantidad de ramificaciones presentes en la estructura. El tamaño y distribución de las regiones cristalinas son determinantes en la resistencia a la tensión y a la fractura.

1.1.2 Mercado del Polietileno.

Las poliolefinas, como polietileno (PE), poliisobutileno (PIB) y polipropileno (PP), son la clase más grande de polímeros sintéticos. Alrededor de 100 millones de toneladas métricas de poliolefinas son producidas cada año en todo el mundo, donde aproximadamente 70 millones de estas toneladas corresponden a polietileno. Estos materiales han tenido un gran éxito debido a una combinación de propiedades útiles: bajo peso, bajo costo, gran fuerza, gran resistencia química, baja constante dieléctrica, etc.

Según los datos más reciente de PEMEX Petroquímica [1], en el 2009 México se produjeron 690 miles de toneladas de polietileno, teniendo un incremento respecto al año anterior cuando se produjeron 582 miles de toneladas. Del consumo global de polietileno un 49 % se utiliza para producir película y láminas; 13 %, para partes inyectadas, 13 %, se destina a producir envases soplados; 6 %, a la tubería y perfiles, 3 % para laminación con papel, aluminio, cartón y otros plásticos; 2 % para recubrimiento de cable y alambre; 1 % para rotomoldeo; 1 %, fibra; 1 %, rafia y 10 % otras aplicaciones.

En el caso únicamente del PEAD se estima que durante el 2010 crecerá su demanda en 4.4 % anual para llegar a 31 millones de toneladas siendo China la región cuya demanda crecerá más (+8.55 %), seguido del resto de los países asiáticos (+5 %), Latinoamérica (+5.9 %). Las regiones con mayor crecimiento de demanda serán Norte América (+3.1 %) y Europa (+2.8 %).

La importancia del PEAD radica en su gran uso en diversas aplicaciones que son: empaques (30 %), mercancía de consumidor y de hogar (22 %), películas de PE (19 %), tuberías y accesorios de tuberías (9 %), aislamiento y aislamiento de cables (8 %), artículos para la industria y otros productos relacionados (10 %). La aplicación del PEAD se ha extendido tanto que recientemente fue construido un puente vehicular en la región Huron County, Ohio, EUA a partir de 170, 000 libras de recipientes reciclados de leche de PEAD, desplazando así el uso convencional de madera, que sería más caro y más tardada su construcción[2].

1.1.3 Reciclado del Polietileno.

Actualmente la producción de PE se ha topado con diversos problemas como son los elevados costos del petróleo y catalizadores. Estos problemas de producción, la creciente demanda, sumados a los problemas ambientales provocados por la baja biodegradabilidad del PE ha llevado a buscar el reciclado del mismo.

El PE es reciclado generalmente vía medios mecánicos, en los cuales los plásticos son molidos, fundidos y moldeados en productos con características equivalentes a los productos originales o productos con menores requerimientos de desempeño.

El principal problema del reciclado de PE radica en que no hay una discriminación entre tipos de PE, y un lote de PE listo para reciclarse contendrá una mezcla de polietilenos, de alta, media y baja densidad por lo que existirá incompatibilidad entre polímeros, además ser afectados por impurezas que alteraran

las propiedades del polímero reciclado. También, la mayoría de los polímeros sufren degradación durante el uso, debido a la exposición a altas temperaturas, radiación UV, oxígeno y ozono, que llevan a la reducción en longitud de cadena de, polímero y consecuentemente pérdidas en las propiedades las propiedades del polímero.

PEAD de color del proceso de recolección es susceptible a amplias variaciones en calidad y consistencia. Estos factores disminuyen el desempeño teórico, la procesabilidad y las aplicaciones del material. Contaminantes procedentes de residuos del contenedor, diferentes colores de estas botellas recolectadas, otros plásticos presentes e incluso restos de etiquetas son las razones principales de la baja calidad y por lo tanto bajo precio y bajas tasas de reciclaje del PEAD. Niveles de contaminación de tan solo algunas partes por millón (ppm) pueden afectar el desempeño de los productos terminados.

Para tratar con el problema del reciclado de esta mezcla de polietilenos se utilizan diversos refuerzos, rellenos y compatibilizantes para dar facilidad al tratamiento y mejorar las propiedades del producto final del reciclado para que pueda competir con su contraparte virgen.

1.2 Mezclas de Polímeros.

Usualmente las poliolefinas se producen y usan como mezclas de diferentes poliolefinas. Algunas veces estos materiales se mezclan estando fundidos, después de la polimerización, como las mezclas de polipropileno con copolímeros de etileno-propileno que se conocen como olefinas termoplásticas (TPOs).

Para todas estas mezclas, que representan el 30 % de todos los productos de olefinas, el estado de miscibilidad es de crítica importancia en su uso. Por una parte, las poliolefinas son hidrocarburos totalmente saturados (formula empírica CH_2), y esta similitud química podría llevarlo a uno a esperar que todas las poliolefinas sean miscibles entre sí. Por otra parte, la falta de polaridad u otra funcionalidad significa que no hay “atracciones específicas” entre hidrocarburos saturados, lo que podría llevar a la hipótesis que nunca son miscibles.

Se sabe que muchas mezclas que se usan hoy en día, aquellas con pesos moleculares y composiciones de interés comercial, están cerca de la frontera de miscibilidad. También se sabe que las mezclas de poliolefinas pueden tener diagramas de fase complejos, pueden mostrar la misma gama de comportamiento de fase como es mostrado por mezclas de líquidos monoméricos. La solubilidad mutua de poliolefinas también resulta ser altamente dependiente de los detalles de la arquitectura química de las cadenas poliméricas, especialmente el grado, longitud y localización de grupos laterales, en una manera que apenas está empezando a ser comprendida.

1.2.1 Mezclas PEAD-PP

Es particularmente importante determinar si la mezcla de polietileno de alta densidad y de polipropileno son miscibles entre sí debido a la presencia de PP en el PEADr fuente además de la utilización del PP como vehiculo para la introducción de fibras como refuerzo para la matriz polimérica.

Por si solos, estudios han demostrado que el PP es inmisible con PEAD y PEBD [3]. En estos sistemas, el PP se solidifica antes de que la matriz de PE comience a cristalizarse [4], por lo que la mezcla debe compatibilizarse para evitar la formación de interfases que debiliten al polímero resultante.

1.3 Mezclas Poliméricas Reforzadas.

Los compuestos termoplásticos con diferentes rellenos y refuerzos están bien establecidos para una gran variedad de aplicaciones. Es, sin embargo, menos conocido el hecho que la matriz de un número de estos compuestos es una mezcla de polímeros. Los compuestos están definidos como materiales que consisten de 2 o más fases distintas con una interfase entre ellos. Esta definición es usada generalmente para materiales que contienen refuerzos caracterizados por una relación de aspecto alta (por ejemplo la relación de longitud a espesor), como es el caso para fibras, plaquetas y hojuelas. La incorporación de estos materiales a las matrices termoplásticas resultan en mejores, pero posiblemente anisotrópicas, propiedades mecánicas y térmicas. Por otra parte, rellenos con una baja relación de aspecto son usados en su mayoría para reducir costos y pueden incluso sacrificar algunas propiedades mecánicas.

Los papeles de la matriz, del refuerzo y de la interfase en los compuestos están bien definidos. La matriz es responsable de transferir la carga de la matriz al refuerzo, de distribuir el esfuerzo entre los elementos de refuerzo y de proteger el refuerzo de ataques ambientales. Mientras, la tarea del refuerzo es de llevar la carga, debido a que

es más duro y fuerte comparado con la matriz. La interfase es una capa delgada finita con sus propias propiedades y su papel es la transferencia de carga de la matriz al refuerzo.

El refuerzo puede tomar diferentes papeles: retardante de flama, ayuda de procesos, acabado de superficie, modificador de impacto, etc. Sin embargo, en la mayoría de los casos, el mezclado está orientado hacia el mejoramiento de la dureza de los compuestos, o más exactamente, a alcanzar el balance deseado entre dureza y rigidez. Está ampliamente asumido que las características de fuerza y rigidez están relacionadas al refuerzo y que la dureza está relacionada a la matriz; sin embargo, los mecanismos de mejora de dureza son bastante complejos y tienen que ver con la deformación de la matriz y eventos de falla relacionados con fibra.

El mezclado de una matriz polimérica para aplicaciones de compuestos termoplásticos se lleva a cabo cuando la matriz tiende a quebrarse y/o exhibe sensibilidad de corte. Las fracturas se favorecen, por ejemplo, por temperaturas muy por debajo de la T_g , por bajos pesos moleculares promedio (\bar{M}_w), por densidad molecular deficiente y por alta cristalinidad. Otros objetivos del mezclado son mejorar la temperatura de distorsión del calor (HDT) y de reducir algunos efectos ambientales (por ejemplo, absorción de agua). El mezclado también puede ser la herramienta adecuada para propósitos de reducción de costos. También, agregar un segundo polímero puede incrementar sustancialmente la adhesión interfásica entre fibra y matriz. Al utilizar dichos agentes, se puede obtener el desempeño mecánico deseado de los compuestos relacionados. Basándose en los aspectos antes mencionados, las mezclas pueden frecuentemente estar compuestas de los siguientes tipos de polímeros: polímeros de

policondensación teniendo un bajo peso molecular promedio y una tendencia hacia la descomposición hidrolítica, polímeros con una alta T_g , y polímeros con adhesión inherente hacia los refuerzos.

El desempeño mecánico de las mezclas termoplásticas reforzadas es afectado por los siguientes factores:

- Composición de la mezcla y morfología.
- Tipo y cantidad del refuerzo.
- Interfase entre matriz y refuerzo.
- Métodos de procesamiento y condiciones
- Condiciones de prueba.

El sitio más débil en un compuesto puede ser la matriz (que tiene poca fuerza, baja ductibilidad y baja resistencia térmica), la interfase (que tiene pobre adhesión entre la matriz y el refuerzo, así como mojado incompleto de fibra) o ambos. Debe notarse que una modificación de matriz puede afectar las propiedades interfasiales y alteraciones en la morfología de la interfase también pueden tener un impacto en las propiedades de la matriz. De acuerdo con esto, mejoras en la dureza, fuerza, ductibilidad (resistencia) o resistencia térmica de la matriz polimérica debería resultar en beneficios en las propiedades de los compuestos relacionados.

1.4 Refuerzos.

1.4.1 Carbonato de Calcio.

Los rellenos minerales se agregan frecuentemente a polímeros termoplásticos no sólo para mejorar las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas, sino también para reducir el costo. El carbonato de Calcio (calcita) juega un papel importante como rellenos y refuerzos en la industria termoplástica. Es bien sabido que la adición de dicha partícula incrementa la viscosidad del compuesto. Existen varios estudios reportando que la viscosidad de termoplásticos rellenos de calcita se incrementa [5], pero en ciertos casos, aumenta por varios órdenes de magnitud a bajas velocidades de corte. Características reológicas similares fueron observadas a una velocidad de esfuerzo baja cuando los compuestos fueron rellenos con negro de carbón, carbonato de calcio y dióxido de titanio [6].

La calcita cuya composición química es CaCO_3 es un material isotrópico, a diferencia de otros minerales anisotrópicos como talco, mica y arcilla que contienen hojas de silicato de dos dimensiones. Se sabe que la calcita se dispersa bien en la matriz termoplástica. Resultados de recubrir a la calcita con químicos fueron reportados por varios investigadores y es sabido que la calcita cubierta por ácido esteárico mejora la procesabilidad de los materiales termoplásticos [7].

Otros estudios sobre la interacción entre la calcita y matrices de PEAD, PEBD y PELBD han sido realizados. Estos se efectuaron estirando a diferentes proporciones los compuestos rellenos de calcita y además se midieron las propiedades reológicas del PEAD, PEBD y PELBD rellenos de calcita, las cuales están relacionadas con la

procesabilidad. Los resultados obtenidos fueron que la tensión y la viscosidad compleja de los compuestos rellenos de calcita fueron mayores que aquellos sin relleno, mostrando así un efecto reforzante por parte de la calcita [8].

1.4.2 Nanoarcillas.

Las nanoplaquetas de arcilla, como relleno en polímeros, proveen un aumento significativo en las propiedades mecánicas de los compuestos resultantes con contenidos relativamente bajos de relleno. [9] La eficiencia de estos nano rellenos se debe a la alta proporción de aspecto y gran área superficial de las plaquetas de arcilla dispersas a un nivel nano escala. Muchos tipos de arcillas y tratamientos de arcillas se utilizan dependiendo de la aplicación y el sistema polimérico. La arcilla más usada en nano compuestos es la montmorillonita.

1.4.2.1 Arcilla Montmorillonita.

La Arcilla Montmorillonita es una arcilla mineral cristalina con una estructura de tres capas. La estructura consiste de una capa central octaédrica de alúmina entre dos capas tetraédricas de sílice. [10] La proporción típica de alúmina a sílice en la arcilla montmorillonita es de 1 a 4. Una sola hoja de arcilla es aproximadamente 1 nanómetro de ancho y varios micrómetros de largo (Fig. 1.1).

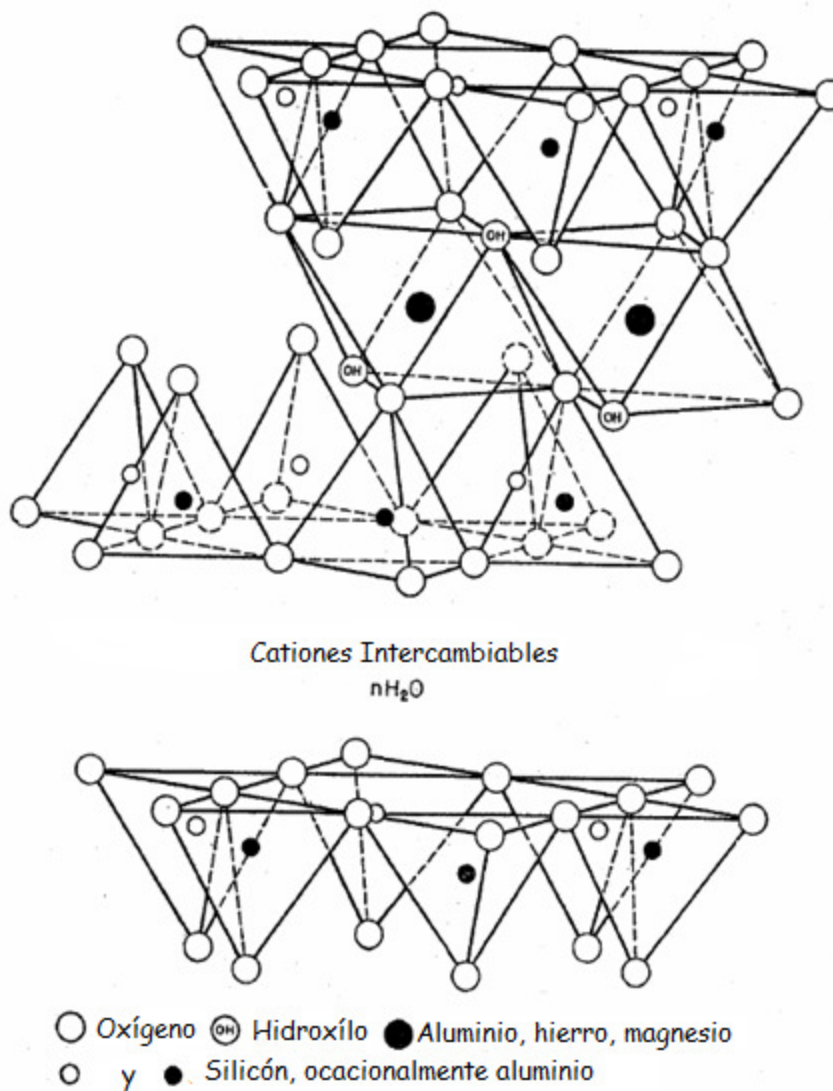


Fig. 1.1 Estructura de la Arcilla montmorillonita. [11]

En la naturaleza, parte de la alúmina en la capa octaédrica es reemplazada por magnesio, causando una carga negativa en la superficie de la arcilla. Para balancear la carga negativa, el espacio entre las hojas de arcilla contiene cationes intercambiables como Na^+ o Ca^{2+} . Moléculas de agua también están presentes entre las hojas.

Los cationes intercambiables entre las hojas, específicamente Na^+ , son una parte clave del tratamiento de arcilla que es necesario para hacer las capas de arcilla polares compatibles con las matrices poliméricas no polares. En una reacción simple, el Na^+ puede ser intercambiado por un catión de amonio, teniendo usualmente una cadena larga de carbono. [12] Los grandes grupos amonio usados en las reacciones de intercambio de cationes para el tratamiento de arcillas son adsorbidos por las capas de arcilla, provocando un aumento en el espacio entre las capas de arcillas. El espacio incrementado entre las capas de arcillas hace más fácil que las cadenas de polímero entren entre las capas de arcilla durante la creación del compuesto. Una gran variedad de grupos amonio pueden ser usados para tratamiento de arcillas para generar la mayor interacción entálpica con el polímero a usarse para hacer el compuesto. En el caso de compuestos de polietileno, aminas protonadas con cadenas largas no polares son usadas por lo general.

Mientras varios aminoácidos pueden ser usados para intercalar arcillas, cabe destacar que sólo unos cuantos producen estructuras intercaladas estables (L-lisina, L-arginina y L-histidina) mientras los demás solo forman complejos intercalados transitorios que se descomponen fácilmente. [13]

1.4.2.2 Arcilla Bentonita.

Bentonita es el nombre de la mena de donde se obtiene la montmorillonita. La mena de bentonita contiene típicamente 65%-95% mineral montmorillonita. Además del mineral montmorillonita, la bentonita contiene cristobalita, cuarzo, mica, feldespato y carbonatos, los cuales pueden afectar las propiedades reforzantes de la mena. [14]

Esta arcilla se forma de manera natural por la degradación ambiental de materiales volcánicos, incluyendo ceniza volcánica. La bentonita ha sido usada tradicionalmente en aplicaciones de excavación, impermeabilizantes y tratamiento de desechos entre otros. A pesar de que la bentonita es menos pura que la montmorillonita, tiene un gran potencial como refuerzo. También, la arcilla bentonita es más barata que la arcilla montmorillonita pura, lo cual la hace una opción atractiva como nanorefuerzo para producir compuestos de bajo costo.

1.4.3 Polímeros Reforzados con Fibra

Un polímero reforzado con fibra (FRP) es un compuesto formado por dos materiales, una fibra y una matriz, cada uno con sus propiedades mecánicas y térmicas. Cuando los dos materiales se combinan para producir un polímero compuesto, las propiedades no sólo dependen de los dos materiales mezclados, sino de la cantidad relativa de cada material, la forma y tamaño del refuerzo así como su orientación.

Los refuerzos más usados son las fibras de carbono, fibras de Kevlar y, en 90% de los compuestos, la fibra de vidrio. Están disponibles en diferentes formas como cortadas, tejidas o multi axial. Para la matriz, la elección es amplia entre resinas termofijas y termoplásticos. Los termoplásticos ofrecen la posibilidad de reforzamiento al combinar los efectos de las fibras con la orientación del polímero.

1.4.3.1 Fibra de Vidrio.

La fibra de vidrio es un material hecho de filamentos muy finos de vidrio. Es utilizado como un agente reforzante para diversos productos poliméricos. El material compuesto resultante de dicho refuerzo es conocido como polímero reforzado con vidrio (GRP). La fibra de vidrio se forma cuando hilos de delgados de vidrio a base de sílice u otra formulación es extrudido en muchas fibras de pequeño diámetro adecuadas para procesamiento textil. El tipo de fibra de vidrio más comúnmente usado para el reforzamiento de polímeros es el vidrio-E (vidrio de aluminio-borosilicato con menos de 1% en peso de óxidos alcalinos).

Los compuestos de fibra de vidrio son de primera importancia en la industria automotriz. Presentan un gran interés para un amplio rango de aplicaciones desde paneles hasta componentes de asientos, pero su uso no es limitado a este sector y el rango de materiales que pueden hacerse a partir de estos materiales es casi ilimitado (botes, canoas, tanques de almacenamiento, etc.)

Hay varios procesos de fabricación para obtener estos materiales como pultrusión, moldeo de transferencia de resina, infusión al vacío, moldeo de hojas,

recubrimiento de fibras de vidrio con resinas para la creación de compuestos e impregnación en fundido entre otros. La elección del proceso dependerá de la naturaleza de la matriz.

La mayoría de los materiales son producidos utilizando hojas de fibras orientadas aleatoriamente. Esto lleva principalmente a un refuerzo general de la matriz y propiedades isotrópicas. Estas propiedades dependen principalmente del largo de las fibras y el contenido de fibra. La orientación de la fibra en una dirección es usualmente más difícil de obtener en un proceso industrial.

Al incrementar el contenido de fibra en un compuesto, la fuerza del compuesto también aumenta. Estudios anteriores reportan que en compuestos de fibra de vidrio con polipropileno utilizando fibras cortas, el módulo de Young aumenta casi linealmente con la fracción volumétrica de fibra de vidrio. [15]

Otro trabajo reporta resultados de resistencia a la tensión para compuestos de fibras de vidrio largas con diferentes matrices como PEBD, PEAD y PP. El término fibras largas está reservado para composiciones donde las fibras son suficientemente largas de tal forma que una fibra en promedio tocará virtualmente muchas otras. La resistencia a la tensión muestra un gran aumento con el contenido de fibra para todos los diferentes materiales probados. [16]

Capítulo Segundo.

Metodología.

2.1 Procesamiento.

2.1.1 Extrusión Reactiva.

Es una técnica de procesamiento de polímeros en la que interviene el uso de un extrusor como reactor. Polimerización y otras reacciones asociadas a polímeros se llevan a cabo “in-situ”, mientras el material es procesado.

Permite la modificación estructural o química de polímeros y es usada principalmente para controlar la reología de los polímeros, para funcionalizar poliolefinas, compatibilizar mezclas de polímeros y entrecruzar entre otras cosas. Es generalmente flexible y puede evitar el largo y costoso desarrollo de nuevos polímeros.

Llevada a cabo en un Extrusor monohusillo HAAKE Rheometer con las siguientes condiciones para todos los casos:

- RPM: 30
- Temperatura sección 1: 180°C
- Temperatura sección 2: 190°C
- Temperatura sección 3: 200°C
- Temperatura sección 4: 210°C

2.1.2 Inyección.

Es un proceso en el cual polímero fundido es forzado a un molde a través de una abertura a alta presión. El polímero se alimenta en forma de gránulos y se transporta por medio de un husillo hacia el molde, donde se solidifica y posteriormente es removido del molde.

Se utilizó un molde para la obtención de probetas normalizadas adecuadas para la realización de pruebas mecánicas.

Llevada a cabo en una maquina Inyectora Ergo Tech 50-200 Compact DEMAG con las siguientes condiciones para todos los casos:

-Temperatura sección 1: 180°C

-Temperatura sección 2: 190°C

-Temperatura sección 3: 210°C

-Temperatura sección 4: 220°C

-Dosificador: 78 cm³

-Tiempo presión posterior: 15 s

-Tiempo enfriamiento: 20 s

-RPM: 80

-Velocidad Inyección: 30 cm³/s

2.2 Pruebas Mecánicas.

2.2.1 Impacto

Realizada en un equipo con péndulo Izod bajo la norma ASTM D256 y consiste en fijar una muestra verticalmente con una muesca mirando al péndulo. El péndulo pesado, fijado en un punto directamente por encima de la de la muestra, es levantado manteniéndolo estacionario. Esta altura y por lo tanto la velocidad del péndulo al impacto es constante para la prueba. Cuando se libera, el péndulo viaja por el camino donde está fija la muestra. Al romperse la muestra, se absorbe energía por ésta. La altura obtenida por el péndulo después del impacto es medida por un indicador en una escala fija.

2.2.2 Tensión.

Consiste en una prueba donde se somete al polímero a una deformación constante, es decir, la aplicación de dos fuerzas que actúan en sentido opuesto, y tienden a estirarlo. Se realiza bajo la norma ASTM D638.

Las propiedades que se obtienen relevantes para la investigación son las siguientes:

-Resistencia a tensión (MPa). Máxima capacidad de estiramiento que un material puede resistir antes de romperse.

-Módulo Young (MPa). Es la pendiente de la línea en la región donde la tensión es proporcional a la deformación, sólo aplica en la parte lineal de la curva donde aun obedece la Ley de Hooke. Durante esta región, si se remueve la tensión aplicada a la

muestra, ésta regresara a su forma original. Al momento que la curva ya no es lineal, deja de obedecer la ley de Hooke y se presenta deformación permanente en la muestra.

-Tenacidad (MPa). Es la cantidad total de esfuerzo que el polímero puede absorber antes de alcanzar el punto de rotura.

-Resistencia a fractura. (MPa). Es la tensión presente al momento en que el polímero se rompa.

- Deformación en fractura (%). Es la deformación, con respecto a la longitud inicial de la muestra, al momento en que el polímero se rompa.

2.3 Microscopía.

Las muestras más representativas fueron sometidas a Microscopia Electrónica de Barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), utilizando un microscopio Cambridge/Leica Stereoscan 4400.

El Microscopio Electrónico de Barrido es un tipo de microscopio que utiliza un haz de alta energía de electrones en un patrón de barrido de rastrillo para iluminar el espécimen y crear una imagen magnificada de él. Los electrones interactúan con los átomos que conforman la muestra, produciendo señales que contienen información sobre la topografía de la superficie de la muestra, composición y otras propiedades como conductividad eléctrica.

Los tipos de señales producidas por un SEM incluyen electrones secundarios, electrones de retrodispersados (BSE), rayos-X característicos, luz (cátodo luminiscencia), corriente de espécimen y electrones transmitidos. Los detectores de electrones secundarios son comunes en todos los SEMs, pero es raro que una sola maquina tenga detectores para todas las señales posibles. Las señales surgen de las interacciones del haz de electrones con átomos sobre o cerca de la superficie de la muestra. En el modo de detección más común, imagen de electrón secundario o SEI (secondary electron imaging), el SEM puede producir imágenes de muy alta resolución de la superficie de una muestra, revelando detalles de 1 a 5 nm en tamaño. Debido al muy angosto haz de electrones, los SEM tienen una gran profundidad de campo, dando como resultado una apariencia de tres dimensiones característica que es útil para entender la estructura superficial de una muestra.

Es posible un gran rango de magnificaciones, desde 10 veces hasta más de 500,000 veces, cerca de 250 veces el límite de magnificación de los mejores microscopios de luz.

2.3.1 Preparación de muestras.

Las muestras deben de ser de un tamaño apropiado para ser montadas en un sujetador de muestras y que quepan en la cámara. Las muestras tomadas fueron de 1-2 mm de ancho por 3-5 mm de largo y fueron extraídas de las probetas usadas para pruebas de impacto, de la cara donde ocurrió el rompimiento (Fig. 2.1).

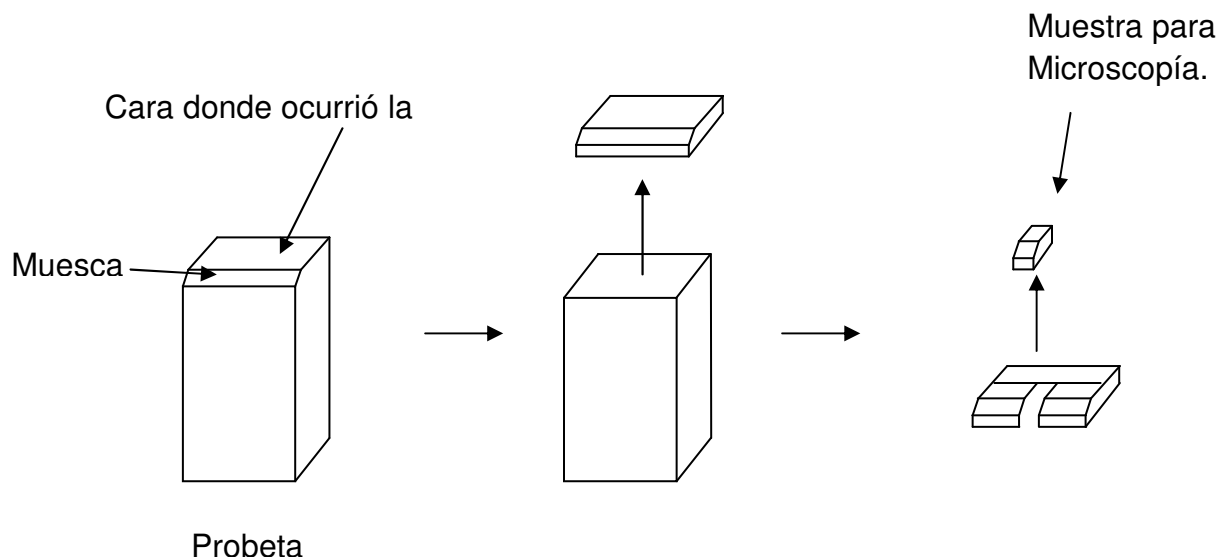


Fig. 2.1 Obtención de las muestras para microscopía.

Para la obtención convencional de imágenes en el SEM, los especímenes deben ser eléctricamente conductores, al menos en la superficie, y haciendo tierra eléctricamente para prevenir la acumulación de carga electrostática en la superficie. Los especímenes no conductores tienden a cargarse cuando son escaneados por el haz de electrones, causando fallas en el escaneo dando como resultado malas imágenes. Estas muestras, por lo tanto, son recubiertas con una capa ultra delgada de un material eléctricamente conductor. Aún cuando la muestra tiene suficiente conductividad para evitar que se cargue, el recubrimiento incrementa la señal y la resolución de la superficie, especialmente con muestras de bajo número atómico (Z). El aumento en resolución proviene del hecho que el reflejo disperso y la emisión de

electrones secundarios cerca de la superficie son mejorados y por lo tanto una mejor imagen de la superficie se forma.

Las muestras usadas fueron recubiertas utilizando un equipo de pulverización catódica al vacío Fine Coat Ion Sputter JFC-1100 JEOL el cual produce un plasma de oro recubriendo las muestras con una capa ultra delgada de oro, haciéndolas conductoras.

2.4 Propiedades Térmicas.

De las muestras enviadas a microscopía, se escogieron las más representativas para determinar sus propiedades térmicas mediante un análisis térmico DSC.

La calorimetría por barrido diferencial o DSC, es una técnica termo analítica en la cual se mide la cantidad de calor requerida para aumentar la temperatura de una muestra y referencia como función de temperatura. La muestra y la referencia se mantienen a casi la misma temperatura a lo largo del experimento. Generalmente, el programa de temperatura para un análisis DSC está diseñado de tal forma que la temperatura del sujetador de la muestra aumenta linealmente como una función del tiempo. La muestra de referencia debe tener una capacidad calorífica bien definida a lo largo del rango de temperaturas que serán escaneadas.

El principio básico de la DSC es que cuando la muestra sufre una transformación física, como una transición de fase, tendrá que fluir hacia ella más o menos calor que a la referencia para mantener ambos a la misma temperatura. Que

sea más o menos calor el que debe fluir depende si el proceso es exotérmico o endotérmico. Al observar la diferencia entre los flujos de calor de la muestra y la referencia, los calorímetros DSC pueden medir la cantidad de calor absorbido o liberado durante dicha transición. La DSC también puede usarse para observar cambios de fase más sutiles como la transición vítrea.

Para el análisis DSC se utilizó un rango de temperatura ambiente a 300°C y se determinaron:

-Entalpía de fusión.

-Picos de Fusión.

2.5 Reología.

La reología es el estudio del flujo y deformación de la materia. En la reología se busca entender la relación entre esfuerzo y deformación o velocidad de deformación (flujo).

Convencionalmente, la reología es llevada a cabo usando un reómetro mecánico. En la mayoría de reómetros la muestra es colocada entre dos superficies; una de estas superficies es fija y la otra rota. La relación entre el esfuerzo y deformación o velocidad de deformación, que es dependiente de la geometría de las dos superficies, pueden ser inferidas a partir de mediciones del torque (proporcional al esfuerzo) y desplazamiento angular relativo (proporcional a la deformación) o desplazamiento angular por segundo (proporcional a la velocidad de deformación) de las 2 superficies.

En un reómetro de esfuerzo controlado, un esfuerzo cortante es aplicado al material y la deformación o velocidad de deformación resultante es medida.

Las mediciones reológicas fueron llevadas a cabo en un reómetro de esfuerzo controlado Rheolyst AR 1000-N fabricado por TA Instruments a 250°C y se obtuvo la grafica de viscosidad (Pa·s) contra rapidez de corte (1/s) para cada muestra sometida.

2.6 Preparación de los Compuestos.

2.6.1 Polietileno de Alta Densidad Reciclado.

El PEADr utilizado es una mezcla de recipientes, principalmente de detergentes y otros productos de limpieza, es de diversos colores aunque predomina el verde y a pesar de haber pasado por un proceso de lavado es evidente la presencia de producto residual, trozos de etiquetas e impurezas en general como polvo.

2.5.2 Compuestos PEAD/Carbonato de Calcio.

El carbonato de Calcio utilizado no fue sometido a ningún tratamiento ni compatibilización, los compuestos elaborados con Carbonato de calcio fueron producidos directamente al someter los materiales mezclados a extrusión reactiva.

2.6.3 Compuestos PEAD/Arcilla

Como las propiedades de los nanocompuestos provienen de la gran proporción superficie a volumen de las arcillas, es importante que la nanoarcilla en el compuesto este bien dispersa. Para obtener un nanocompuesto efectivo, las capas de arcilla deben estar intercaladas o exfoliadas. Intercalación significa que el polímero está presente en las capas de arcilla, pero dichas capas han mantenido su posición inicial

relativa. En una estructura exfoliada, el polímero ha separado las capas de arcilla y ha causado que éstas estén dispersas aleatoriamente en la matriz (Fig. 2.2).

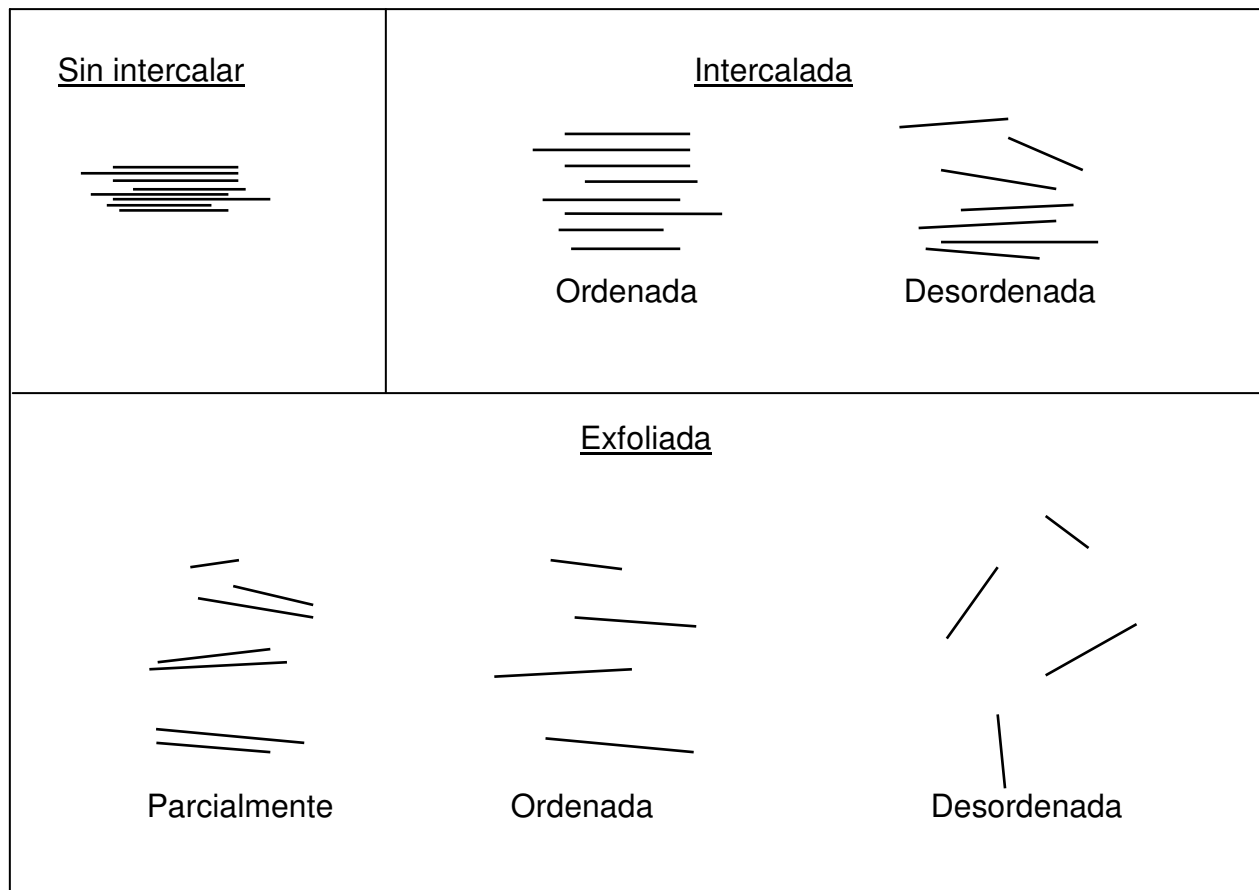


Fig. 2.2 Esquema de las estructuras de arcilla intercalada y exfoliada.

Diversos sistemas poliméricos han sido estudiados con anterioridad, incluidos poliestireno, policaprolactona, poliamida y resina epóxica. [17][18][19][20] Se encontró que una dispersión exfoliada/intercalada de las capas de arcilla en la matriz polimérica podía ser alcanzada en ciertos polímeros con grupos funcionales polares. Las poliolefinas como el PEAD son un sistema no polar, por lo que es muy difícil dispersar la nanoarcilla en la matriz polimérica para obtener una nanoestructura.

2.6.3.1 Tratamiento de bentonita.

La lisina fue escogida para intercalarse en la bentonita debido a que por su carga neta positiva se adsorbe mejor que cualquier otro aminoácido en la arcilla montmorillonita. [23]

Para poder intercalar la lisina en la bentonita pura, fue necesario primero determinar la capacidad de intercambio iónico de esta. Esto se logró mediante una titulación con azul de metileno en un medio de agua oxigenada y ácido sulfúrico, con el resultado de esta titulación se calculó la cantidad de lisina necesaria para la modificación de la bentonita.

Una vez calculada la cantidad de lisina, esta se pesó y disolvió en agua destilada, la cual se agregó lentamente a una mezcla de bentonita pura con agua, el resultado fue una mezcla pastosa y grumosa. Se agregó más agua y se mezcló hasta eliminar los grumos, se secó en una charola y luego se pulverizó, obteniendo así la bentonita modificada con lisina.

Luego se volvió a determinar la capacidad de intercambio iónico de la bentonita modificada mediante titulación con azul de metileno. El resultado es la cantidad de equivalente sin sustituir, los cuales al compararse con los equivalentes totales obtenidos de la bentonita pura, determinaron el porcentaje de intercambio iónico presente en la bentonita modificada. El resultado fue 20% de intercambio iónico. [24]

Además, para comprobar la intercalación del aminoácido L-Lisina en la arcilla bentonita, se efectuó un análisis termogravimétrico (TGA) (Fig. 2.3) y se observó que la curva de estabilidad térmica de la bentonita modificada con lisina es ligeramente más

estable que la bentonita pura, lo cual comprueba la intercalación. Se ha encontrado en estudios [25] que la estabilidad térmica de los aminoácidos intercalados en la arcilla montmorillonita es mayor que la arcilla pura.

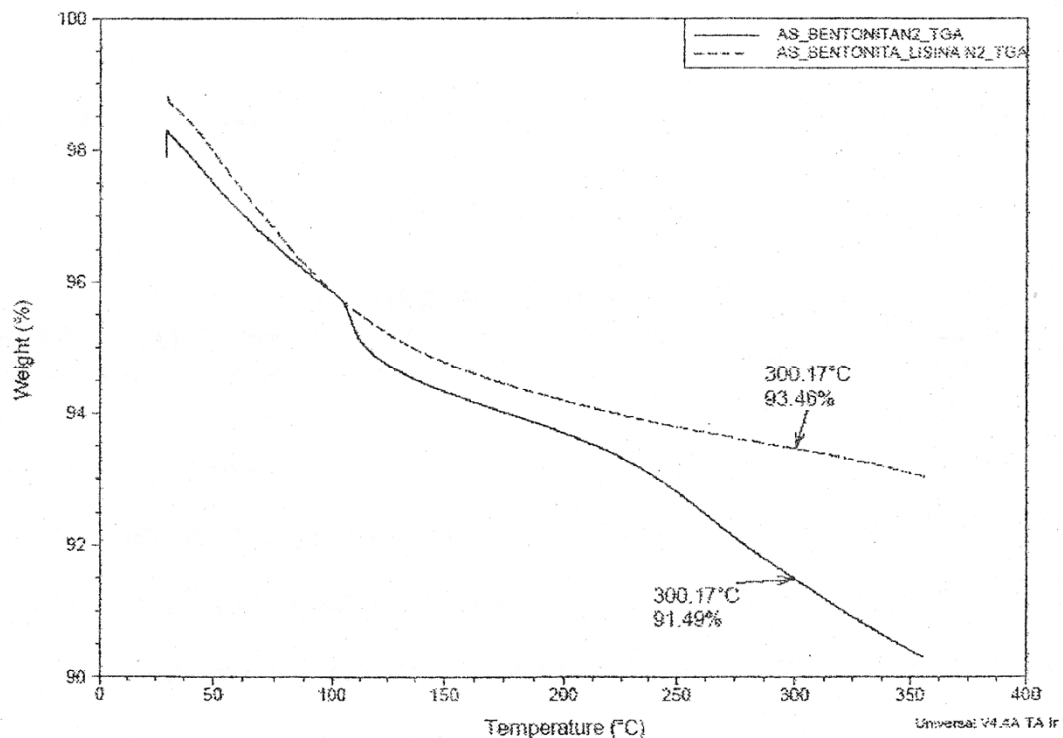


Fig. 2.3 Curvas TGA para la bentonita pura y bentonita modificada con lisina.

2.6.3.2 Compatibilización.

A pesar de que se han estudiado muchas técnicas de compatibilización, el método más común para compatibilizar nanocompuestos de poliolefinas con arcilla es injertando anhídrido maleico a las cadenas poliméricas. El anhídrido maleico reacciona con la matriz polimérica para crear grupos polares, los cuales serán atraídos por la naturaleza polar de las capas de arcilla de sílice. Existen tres interacciones principales dentro de la compatibilización por medio de anhídrido maleico: Primero, existen interacciones entre la matriz polimérica y la cadena de polietileno del compatibilizante.

Segundo, la interacción entre el grupo polar del anhídrido maleico y la capa polar de sílice de la arcilla, y tercero, la interacción entre el tratamiento de la arcilla y la matriz polimérica o el polímero compatibilizante (Ver Fig. 2.4).

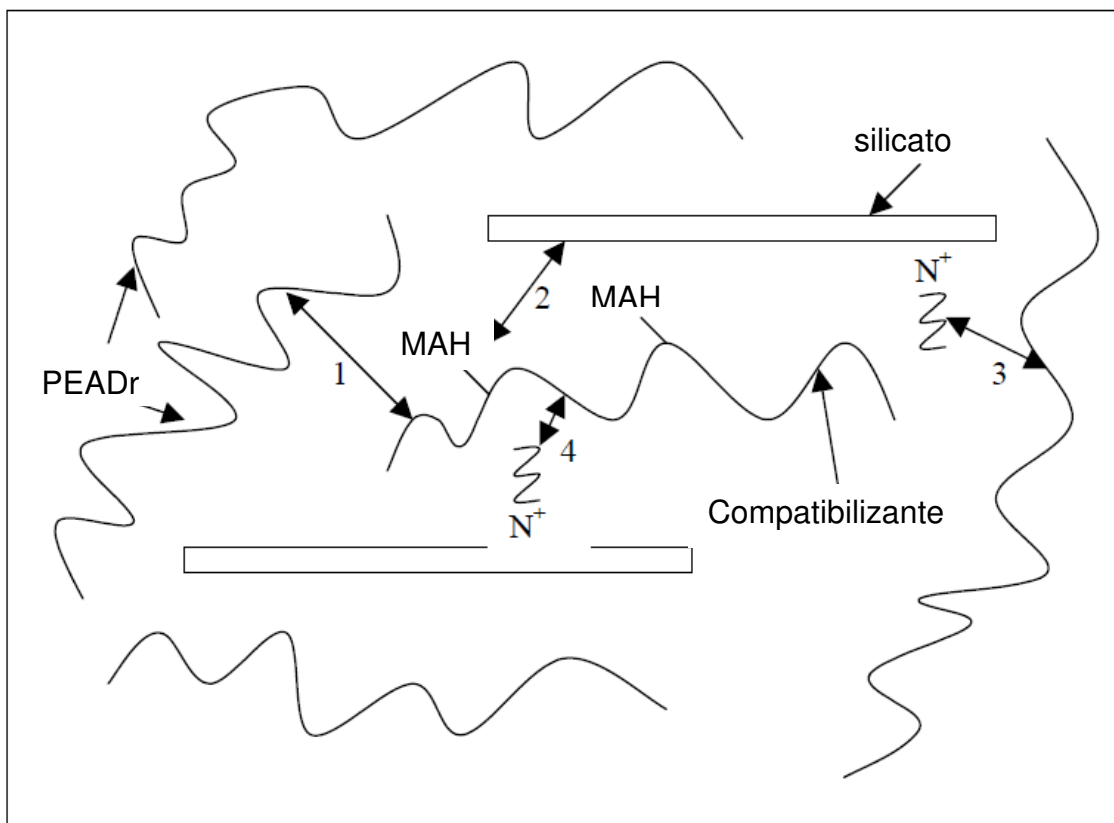


Fig. 2.4 Compatibilización del nano compuesto de PEADr.

Los peróxidos por lo regular se volatizan en la zona caliente del extrusor y por lo tanto disminuye su concentración, por lo que hay que considerar este fenómeno para la concentración usada. El mecanismo de descomposición de los peróxidos de dialquilo involucra el enlace inicial O-O para generar los correspondientes radicales alcoxi. El BPO es un iniciador cuya vida media a los 200 °C es de 0.013 min, el cual se considera un tiempo de vida media corto, lo que favorece la obtención de la mayoría de los radicales en la zona reactiva del extrusor. [24]

2.6.3.2 Procesamiento.

Además de la compatibilización, la técnica de procesamiento usada para producir el nanocompuesto PEAD/arcilla puede tener un efecto notable en la dispersión y la estructura del compuesto.

Se utilizó el método de intercalación directa en fundido. En este proceso, la nanoarcilla es agregada directamente al polímero fundido. La intercalación es causada por la migración de cadenas poliméricas entre las capas de arcilla, la cual debe ser impulsada por la compatibilidad entre la matriz polimérica y la arcilla. También, las capas de arcilla deben separarse y dispersarse como resultado de la fuerza de corte experimentada durante el mezclado.

Otros métodos de preparación incluyen polimerización “in-situ”, donde las capas de arcilla primero se intercalan por el monómero y luego se polimeriza. También, el nanocompuesto puede obtenerse mediante una polimerización en solución, en la cual la reacción de polimerización se conduce con la arcilla en la solución.

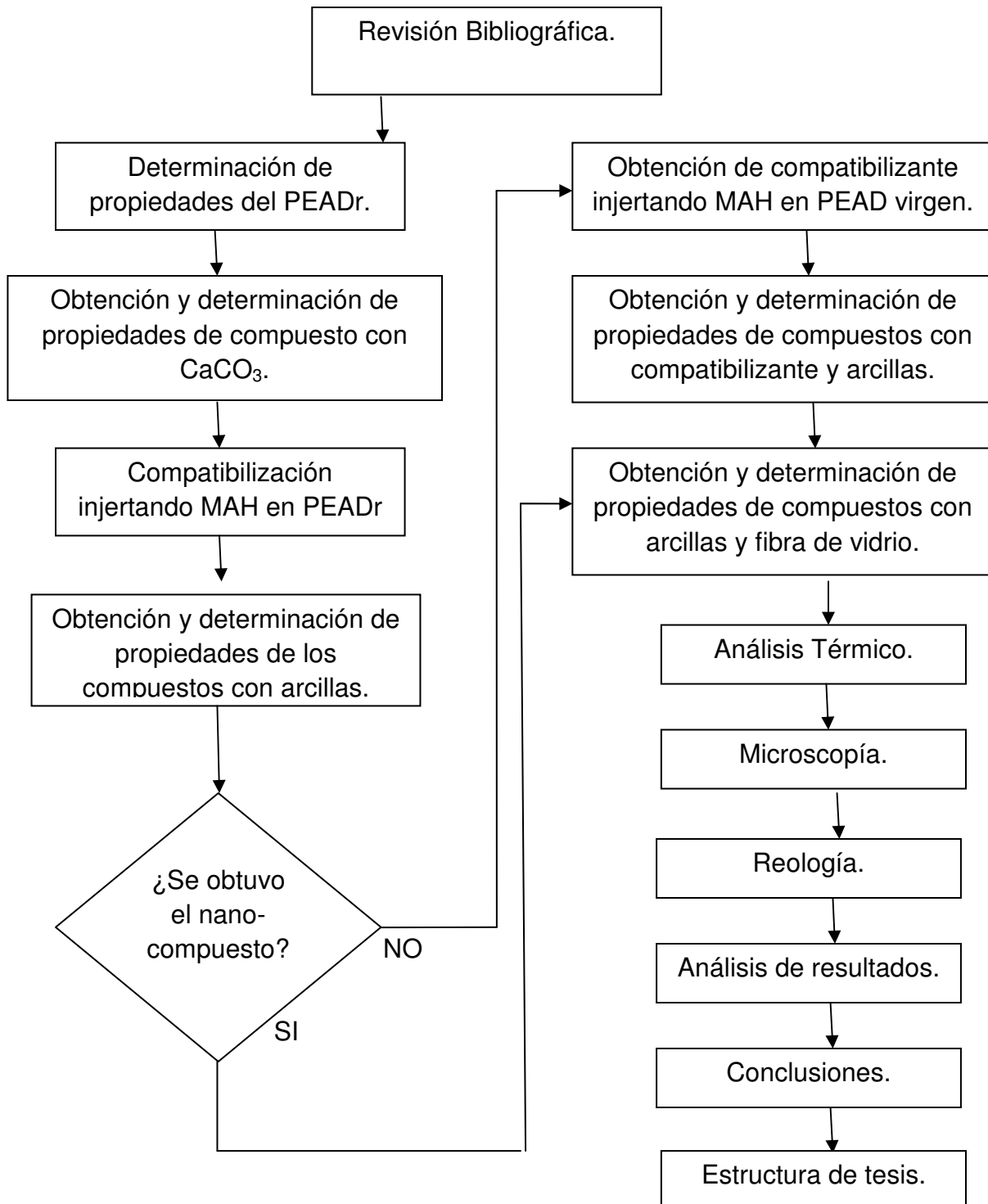
2.6.4 Compuestos PEAD/Fibra de Vidrio.

Para la obtención de compuestos de polietileno de alta densidad con fibra de vidrio debe usarse un compatibilizante que ayude a enlazar las fibras con la matriz polimérica. El mismo anhídrido maleico injertado en polietileno, el cual se utilizó como compatibilizante para los compuestos de PEADr/arcilla, sirve como compatibilizante para el caso de los compuestos con fibra de vidrio.

Capítulo Tercero.

Diseño Experimental.

3.1 Diagrama de Flujo.



3.2 Equipo utilizado.

Extrusor – Haake rheocord EU-5/3 Reometro de torque monohusillo.

Maquina Inyectora – Ergo tech 50-200 compact DEMAG.

Pruebas de Impacto – Péndulo Izod.

Pruebas de Tensión –Instron 5500R 1125 Maquina de pruebas universal.

Microscopía.

Equipo para Recubrimiento – Jeol Ltd. JFC-1100 Fine coat ion sputter.

Microscopio electrónico de Barrido – Cambridge/Leica Stereoscan 4400.

Análisis Térmico DSC – DuPont Instruments DSC-910 Calorímetro Diferencial de Barrido.

Reología – TA Instruments Rheolyst AR 1000- N Reómetro de esfuerzo controlado.

3.3 Materiales.

PEADr – Polietileno de alta densidad reciclado.

CaCO₃ – Carbonato de Calcio.

PEAD – Polietileno de alta densidad virgen.

MAH – Anhídrido maleico.

BPO – Peróxido de Benzoílo.

PEAD-g-MAH – Polietileno de alta densidad virgen injertado con anhídrido maleico.

PP-FV – Polipropileno con fibra de vidrio.

Arcilla bentonita.

Arcilla bentonita modificada con l-lisina.

3.4 Procesamiento y determinación de propiedades de la muestra patrón.

Con motivo de subsecuente comparación, se obtuvieron las propiedades de una muestra de PEADr.

Muestra 1: PEAD reciclado

Se procesaron 600 g de la muestra 1 para la obtención de propiedades mecánicas.

3.5 Obtención de compuestos.

La primera parte del trabajo consistió en evaluar independientemente como refuerzos al carbonato de calcio y las arcillas.

Se obtuvieron propiedades mecánicas de los diferentes compuestos y se busco encontrar el mejor refuerzo según las propiedades mecánicas obtenidas.

3.5.1 Obtención del compuesto PEADr/CaCO₃.

Se prepararon cuatro diferentes muestras con las siguientes concentraciones de CaCO₃:

Muestra 2: PEADr + 10 phr CaCO₃.

Muestra 3: PEADr + 20 phr CaCO₃.

Muestra 4: PEADr+ 30 phr CaCO₃.

Muestra 5: PEADr + 40 phr CaCO₃.

Se procesaron 600 g de cada muestra y se determinaron propiedades mecánicas.

3.5.2 Obtención del compuesto PEADr/ Arcilla.

3.5.2.1 Compatibilización.

Para la compatibilización se injerto anhídrido maleico en PEADr. Para lograr esto, se disolvieron 1.5 phr MAH y 0.1 phr BPO en acetona y se mezcló la solución con el PEADr. Una vez mezclado el MAH y BPO con el PEADr, se llevo a cabo a la injercción mediante extrusión reactiva.

3.5.2.2 Arcillas.

Se utilizaron dos arcillas diferentes: bentonita sin ningún tratamiento y bentonita modificada, la cual fue tratada con L-lisina.

3.5.2.3 Concentraciones.

Se prepararon tres muestras: sin arcilla, con bentonita y con bentonita modificada.

Muestra 6: PEADr + 1.5 phr MAH + 0.1 phr BPO.

Muestra 7: PEADr + 1.5 phr MAH + 0.1 phr BPO + 2 phr bentonita.

Muestra 8: PEADr + 1.5 phr MAH + 0.1 phr BPO + 2 phr bentonita modificada.

Se procesaron 600 g de cada muestra y se determinaron propiedades mecánicas.

3.5.3 Obtención del compuesto PEADr/ Arcilla con compatibilizante.

3.5.3.1 Compatibilización.

Para la compatibilización se obtuvo un compatibilizante aparte, el cual fue agregado a la formulación. Se obtuvo el compatibilizante injertando anhídrido maleico en polietileno de alta densidad virgen. Para lograr esto, se disolvieron 1.5 phr MAH y 0.1 phr BPO en acetona y se mezcló la solución con el PEAD virgen. Una vez mezclado el MAH y BPO con el PEAD virgen, se llevo a cabo la injercción mediante extrusión reactiva. Se obtuvieron 3 kg de PEAD-g-MAH.

3.5.3.2 Arcillas.

Se utilizaron dos arcillas diferentes: bentonita sin ningún tratamiento y bentonita modificada con L-lisina.

3.5.3.3 Concentraciones.

Se prepararon muestras con compatibilizante y arcilla, variando la concentración de compatibilizante, además de muestras con sólo compatibilizante y con arcilla. Esto con el objetivo de comparar los efectos del compatibilizante y las arcillas solas y en conjunto.

Muestra 9: PEADr + 2 phr bentonita.

Muestra 10: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita.

Muestra 11: PEADr + 5 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita.

Muestra 12: PEADr + 10 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita.

Muestra 13: PEADr + 15 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita.

Muestra 14: PEADr + 2 phr bentonita modificada.

Muestra 15: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita modificada.

Muestra 16: PEADr + 5 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita modificada.

Muestra 17: PEADr + 10 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita modificada.

Muestra 18: PEADr + 15 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita modificada.

Muestra 19: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH.

Muestra 20: PEADr + 5 phr PEAD-g-MAH.

Muestra 21: PEADr + 10 phr PEAD-g-MAH.

Muestra 22: PEADr + 15 phr PEAD-g-MAH.

Se procesaron 600 g de cada muestra y se determinaron propiedades mecánicas.

3.6 Obtención del compuesto híbrido PEADr/Arcilla/Fibra de Vidrio.

3.6.1 Compatibilización.

Se utilizó como compatibilizante PEAD-g-MAH, obtenido como se describió con anterioridad.

3.6.2 Arcillas.

Se utilizaron dos arcillas diferentes: bentonita sin ningún tratamiento y bentonita modificada, la cual fue tratada para lograr una intercalación con L-lisina.

3.3.3 Concentraciones.

Se prepararon muestras con compatibilizante, arcilla y fibra de vidrio, variando la concentración de fibra de vidrio.

Muestra 23: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita + 5 phr fibra de vidrio.

Muestra 24: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita + 10 phr fibra de vidrio.

Muestra 25: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita + 20 phr fibra de vidrio.

Muestra 26: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita + 30 phr fibra de vidrio.

Muestra 27: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita modificada + 5 phr fibra de vidrio.

Muestra 28: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita modificada + 10 phr fibra de vidrio.

Muestra 29: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita modificada + 20 phr fibra de vidrio.

Muestra 30: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita modificada + 30 phr fibra de vidrio.

Se procesaron 600 g de cada muestra y se determinaron propiedades mecánicas.

3.7 Microscopía.

Se obtuvieron micrográficas utilizando Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) de las siguientes muestras:

Muestra 1: PEAD reciclado.

Muestra 9: PEADr + 2 phr bentonita.

Muestra 10: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita.

Muestra 14: PEADr + 2 phr bentonita modificada.

Muestra 15: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita modificada.

Muestra 19: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH.

Muestra 23: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita + 5 phr fibra de vidrio.

Muestra 26: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita + 30 phr fibra de vidrio.

Muestra 27: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita modificada + 5 phr fibra de vidrio.

Muestra 30: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita modificada + 30 phr fibra de vidrio.

3.8 Análisis Térmico.

Se sometieron a análisis térmico DSC las siguientes muestras:

Muestra 1: PEAD reciclado.

Muestra 9: PEADr + 2 phr bentonita.

Muestra 14: PEADr + 2 phr bentonita modificada.

Muestra 15: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita modificada.

3.9 Reología.

Se obtuvieron las curvas de flujo (viscosidad contra velocidad de corte) de las siguientes muestras:

Muestra 1: PEAD reciclado.

Muestra 9: PEADr + 2 phr bentonita.

Muestra 14: PEADr + 2 phr bentonita modificada.

Muestra 15: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita modificada.

Muestra 27: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita modificada + 5 phr fibra de vidrio.

Muestra 30: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita modificada + 30 phr fibra de vidrio.

Capítulo Cuarto

Resultados y Discusión.

4.1 Determinación de propiedades de muestra testigo.

Muestra 1: PEAD reciclado

Las propiedades mecánicas de la muestra 1 fueron las siguientes:

Impacto (J/m)	Resistencia a tensión. (MPa)	Módulo Young (MPa)	Tenacidad (MPa)	Resistencia a fractura. (MPa)	Deformación en fractura (%)
97	24.8	469	36.4	11.2	200

Tabla 4.1. Propiedades mecánicas de la muestra testigo.

4.2 Obtención de compuestos.

4.2.1 Obtención del compuesto PEADr/CaCO₃.

Muestra 2: PEADr + 10 phr CaCO₃.

Muestra 3: PEADr + 20 phr CaCO₃.

Muestra 4: PEADr+ 30 phr CaCO₃.

Muestra 5: PEADr + 40 phr CaCO₃.

De las propiedades mecánicas de los compuestos con CaCO₃ obtenidas, se derivan las siguientes:

:

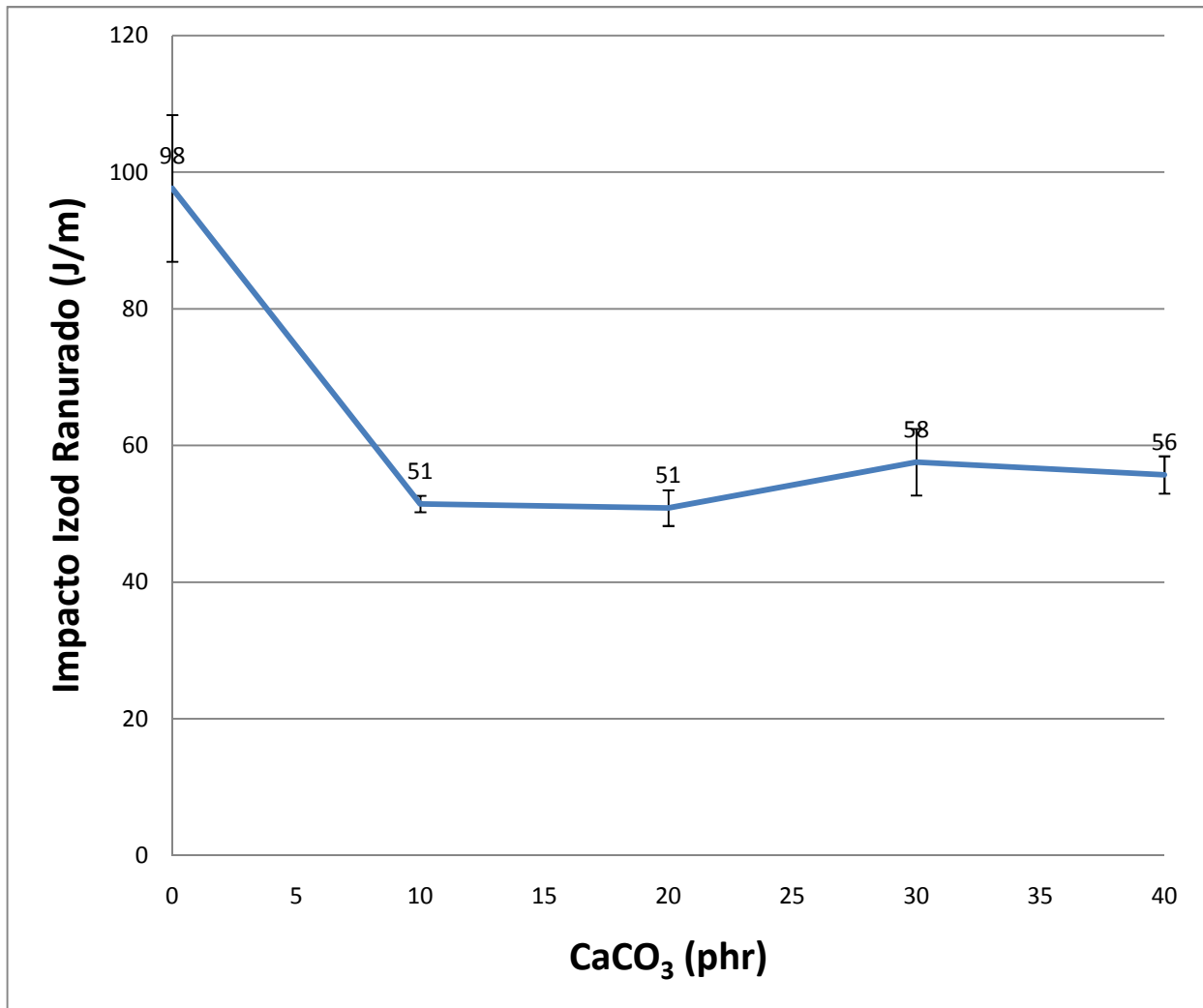


Fig. 4.1. Pruebas de Impacto para los compuestos con CaCO₃.

Las pruebas de impacto muestran que después de una disminución importante en la propiedad con 10 phr de CaCO₃, prácticamente no hay efecto de la concentración de la carga (Fig. 4.1).

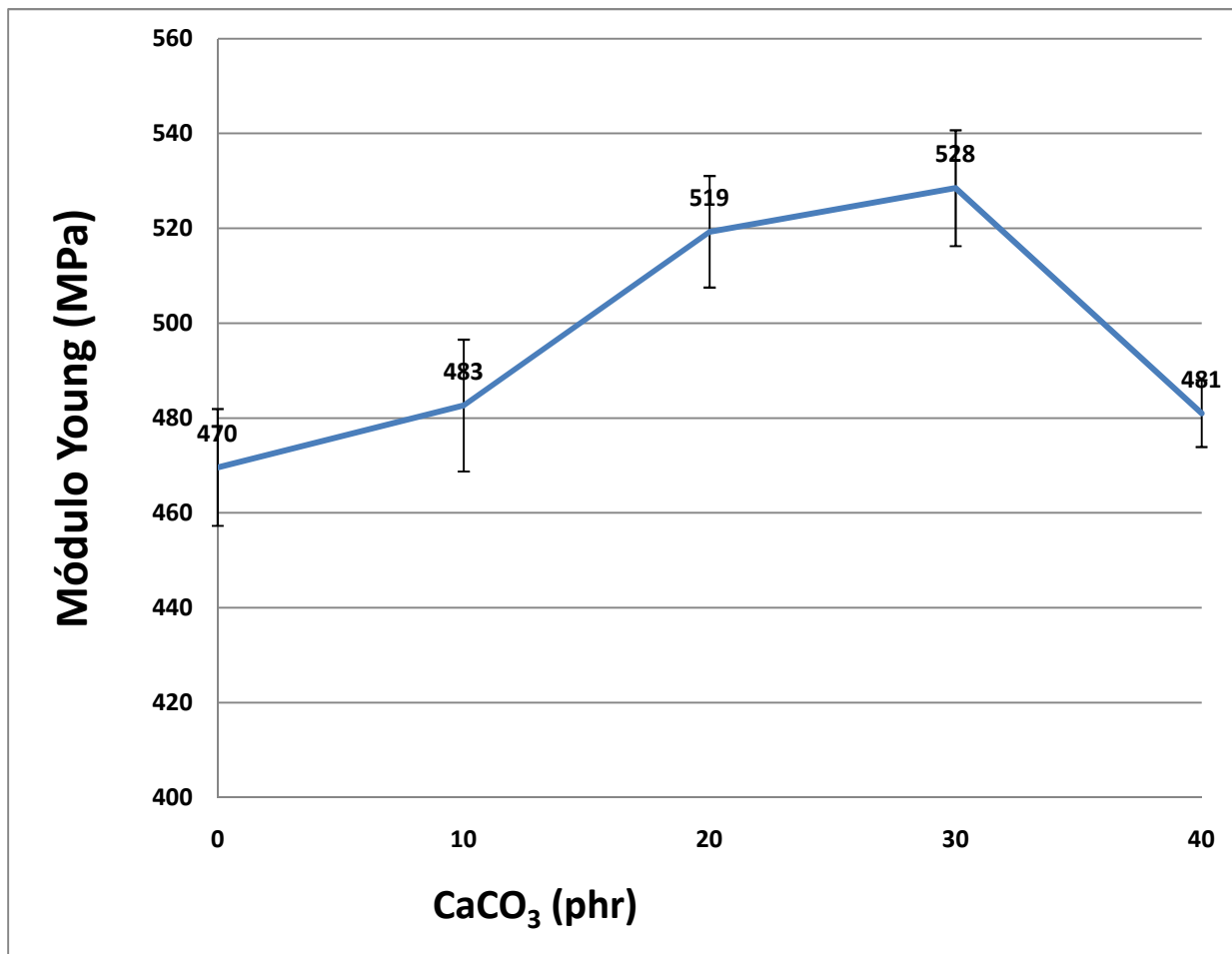


Fig 4.2. Modulo de Young para los compuestos con CaCO₃.

Entre las pruebas de tensión, el módulo de Young (Fig. 4.2) presenta un máximo entre las concentraciones 20 y 30 phr, y debido a que las demás propiedades como la tenacidad (Fig. 4.3) presentan una tendencia casi lineal, se escogieron estas 2 concentraciones como las mejores para continuar con el estudio.

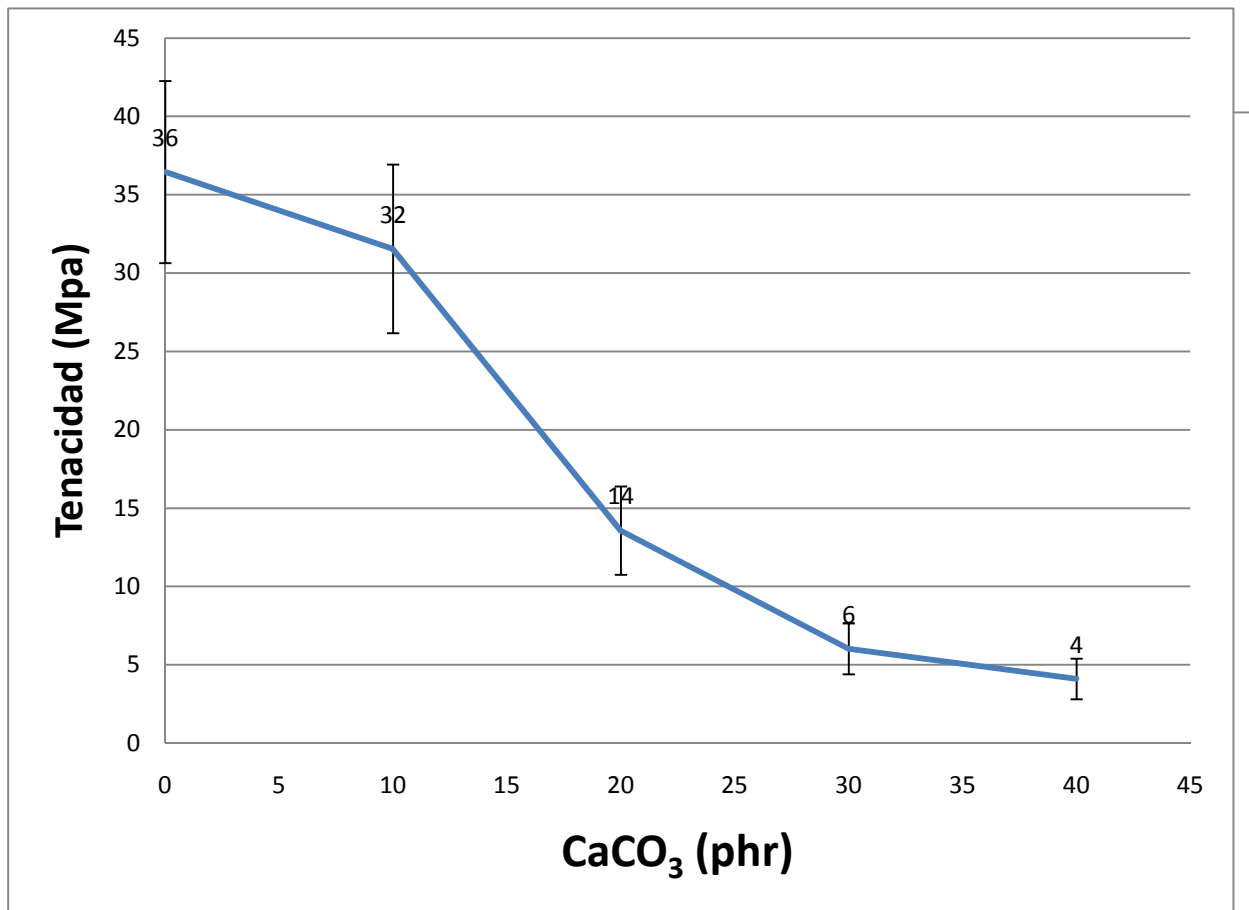


Fig. 4.3. Tenacidad para los compuestos con CaCO₃.

4.2.2 Obtención del compuesto PEADr/ Arcilla

Muestra 6: PEADr + 1.5 phr MAH + 0.1 phr BPO.

Muestra 7: PEADr + 1.5 phr MAH + 0.1 phr BPO + 2 phr bentonita.

Muestra 8: PEADr + 1.5 phr MAH + 0.1 phr BPO + 2 phr bentonita modificada.

De las propiedades mecánicas de los compuestos con arcilla obtenidas, se derivaron las siguientes graficas. Se incluye el PEADr como comparación.

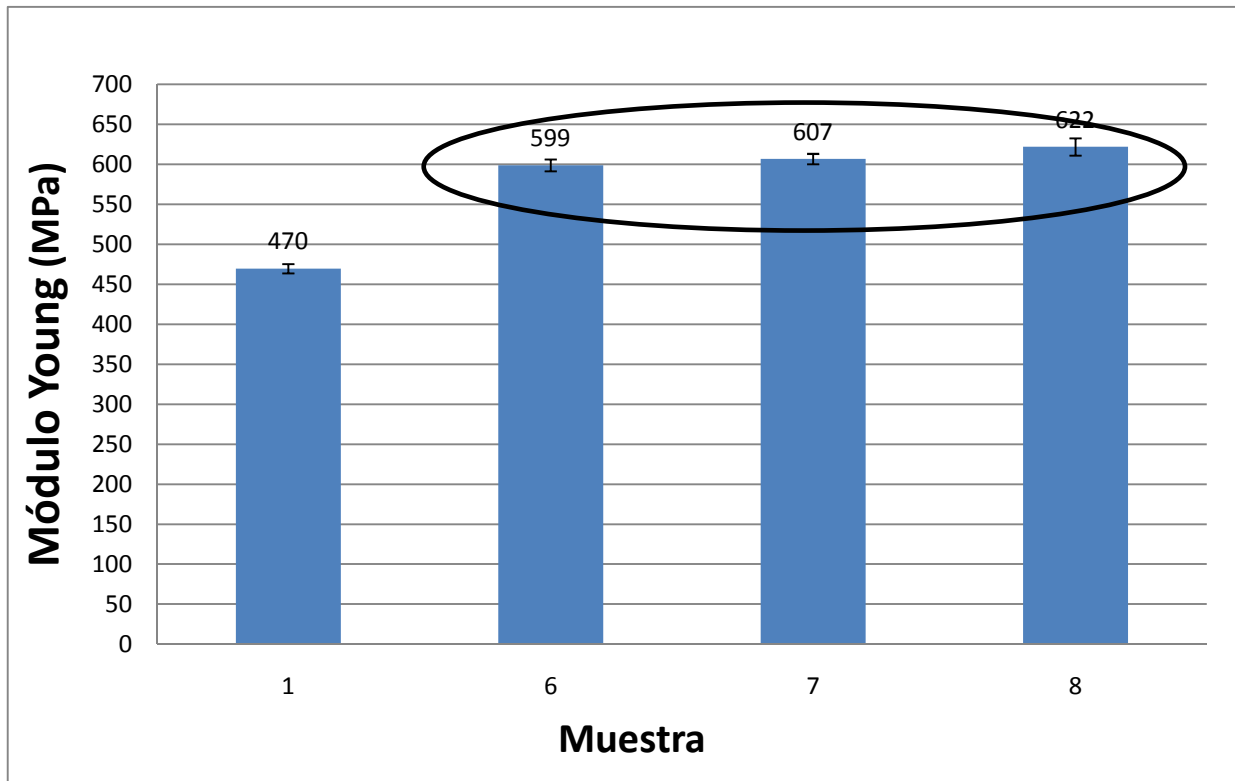


Fig 4.4. Módulo de Young para los compuestos con Arcilla.

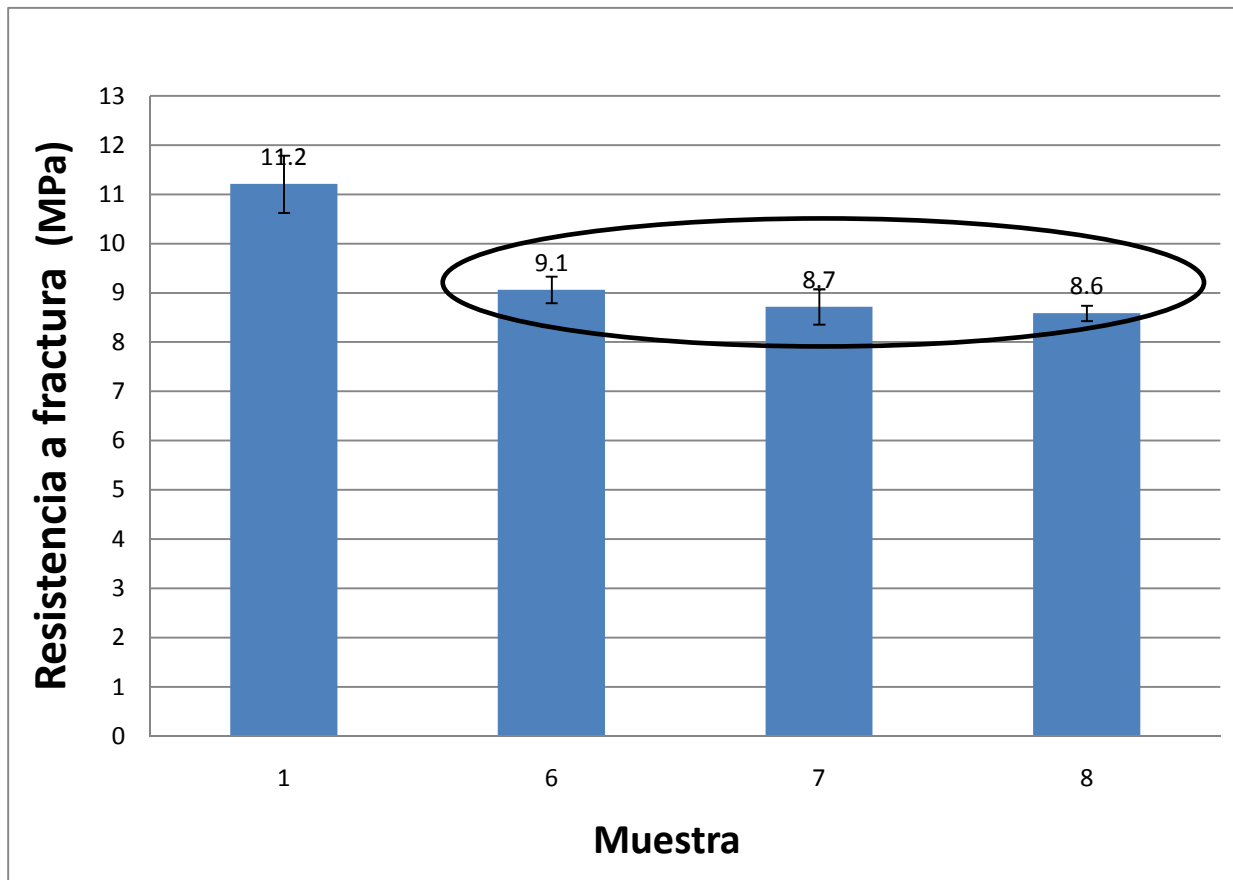


Fig 4.5. Resistencia a fractura para los compuestos con Arcilla.

En el PEADr injertado sin arcillas y con ambas arcillas se observó un incremento en el módulo de Young, así como un decremento en los valores de resistencia a la fractura, tenacidad y la resistencia a la tensión. Todo esto en comparación con el PEADr.

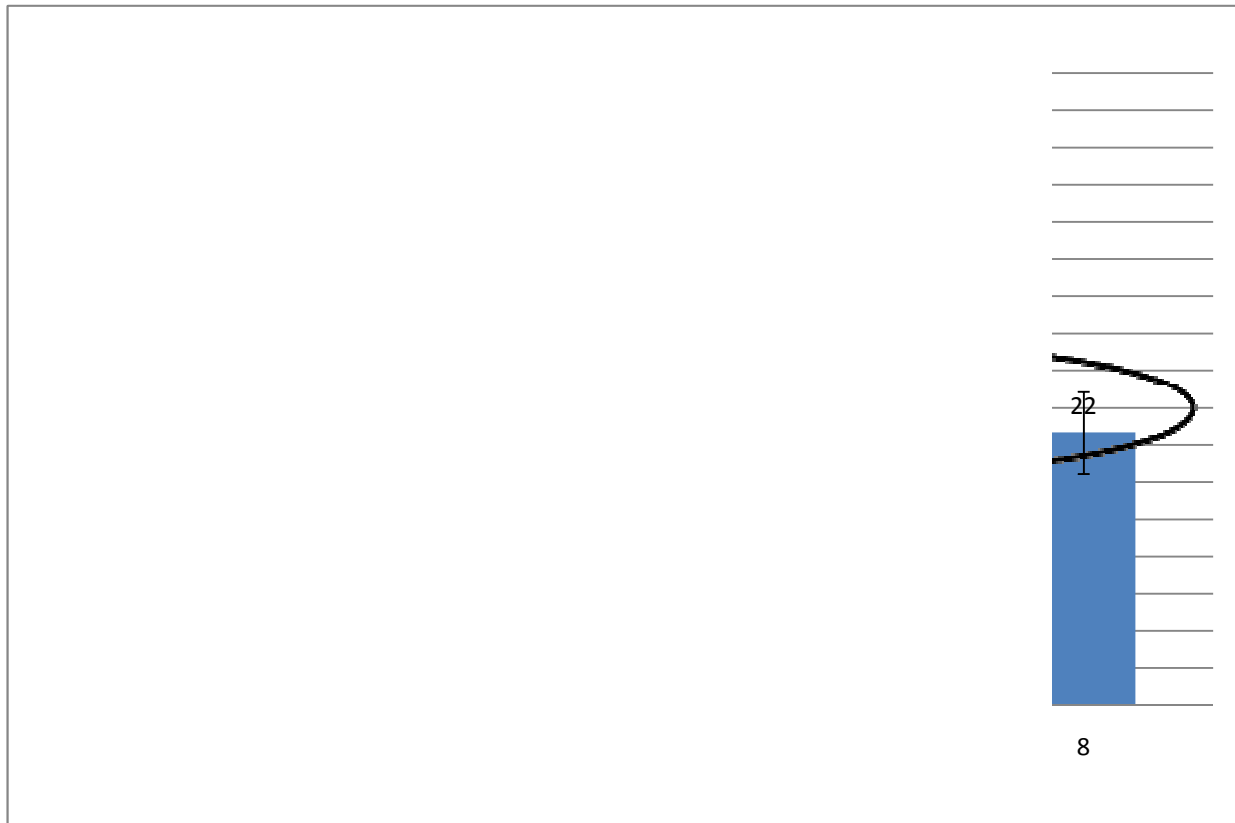


Fig. 4.6. Tenacidad para los compuestos de arcilla.

Los resultados indican que no existe una interacción entre el PEAD injertado y las arcillas. Los valores del módulo de Young (Fig. 4.4), la resistencia a la fractura (Fig. 4.5) y la tenacidad (Fig. 4.6) son prácticamente iguales para los compuestos con arcilla y para el PEADr injertado. En la resistencia a la tensión (Fig. 4.7) incluso hay una baja

indeseable en los valores, lo cual sugiere que la arcilla como está sirviendo como relleno y no se está obteniendo el nanocompuesto.

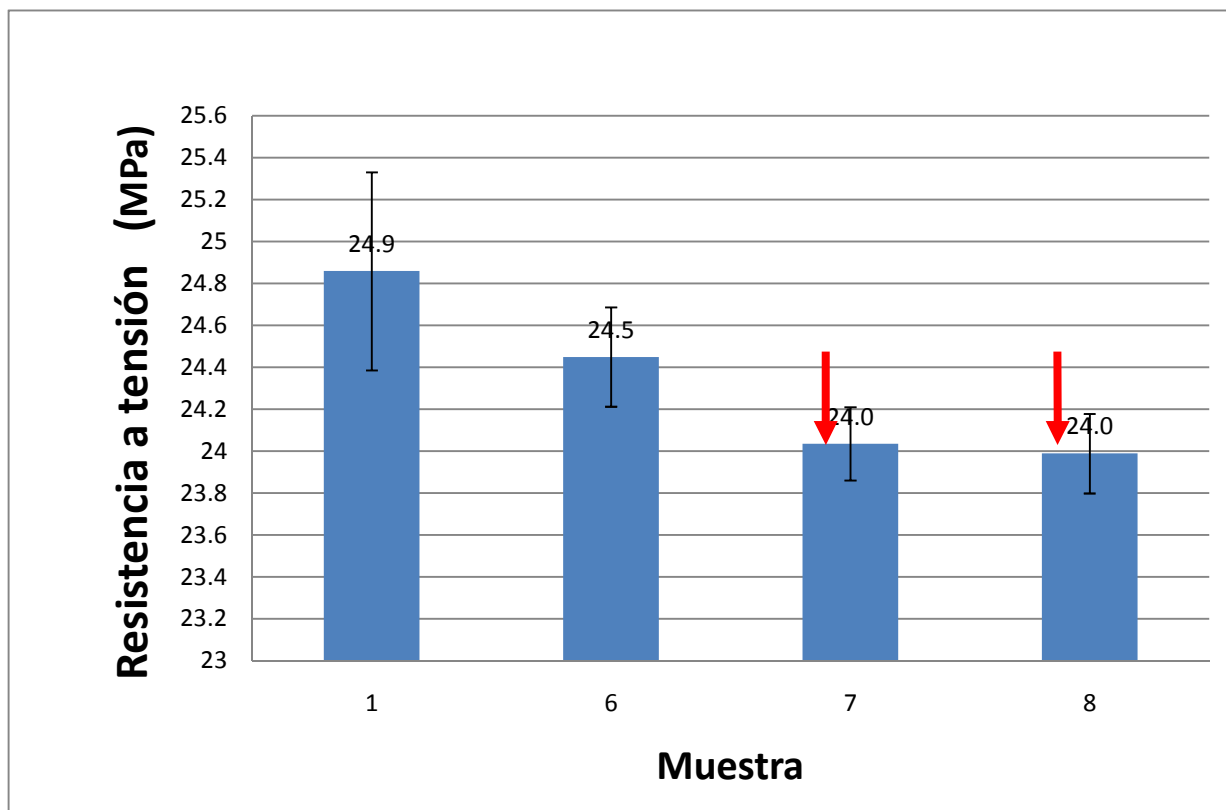


Fig. 4.7. Resistencia a tensión para los compuestos de arcilla.

Estos resultados indican que el MAH reaccionó primeramente con las cargas presentes en el PEAD reciclado y no con el polímero. El polímero, al no tener el injerto de MAH, no se vuelve polar y al no existir afinidad con las arcillas no se mejoran las propiedades.

Para poder resolver este problema, un tercer componente compatible con el polímero y que a su vez tenga injertado el MAH, que creará afinidad con las arcillas se añadió a la formulación. Este componente es PEAD virgen injertado con MAH.

Este aditivo adicional asegurará la compatibilización del compuesto.

4.2.3 Obtención de compuestos de arcilla con compatibilizante.

Muestra 9: PEADr + 2 phr bentonita.

Muestra 10: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita.

Muestra 11: PEADr + 5 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita.

Muestra 12: PEADr + 10 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita.

Muestra 13: PEADr + 15 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita.

Muestra 14: PEADr + 2 phr bentonita modificada.

Muestra 15: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita modificada.

Muestra 16: PEADr + 5 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita modificada.

Muestra 17: PEADr + 10 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita modificada.

Muestra 18: PEADr + 15 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita modificada.

Muestra 19: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH.

Muestra 20: PEADr + 5 phr PEAD-g-MAH.

Muestra 21: PEADr + 10 phr PEAD-g-MAH.

Muestra 22: PEADr + 15 phr PEAD-g-MAH.

De las propiedades mecánicas de las muestras obtenidas, se derivaron las siguientes graficas. También se incluyen datos de la muestra testigo.

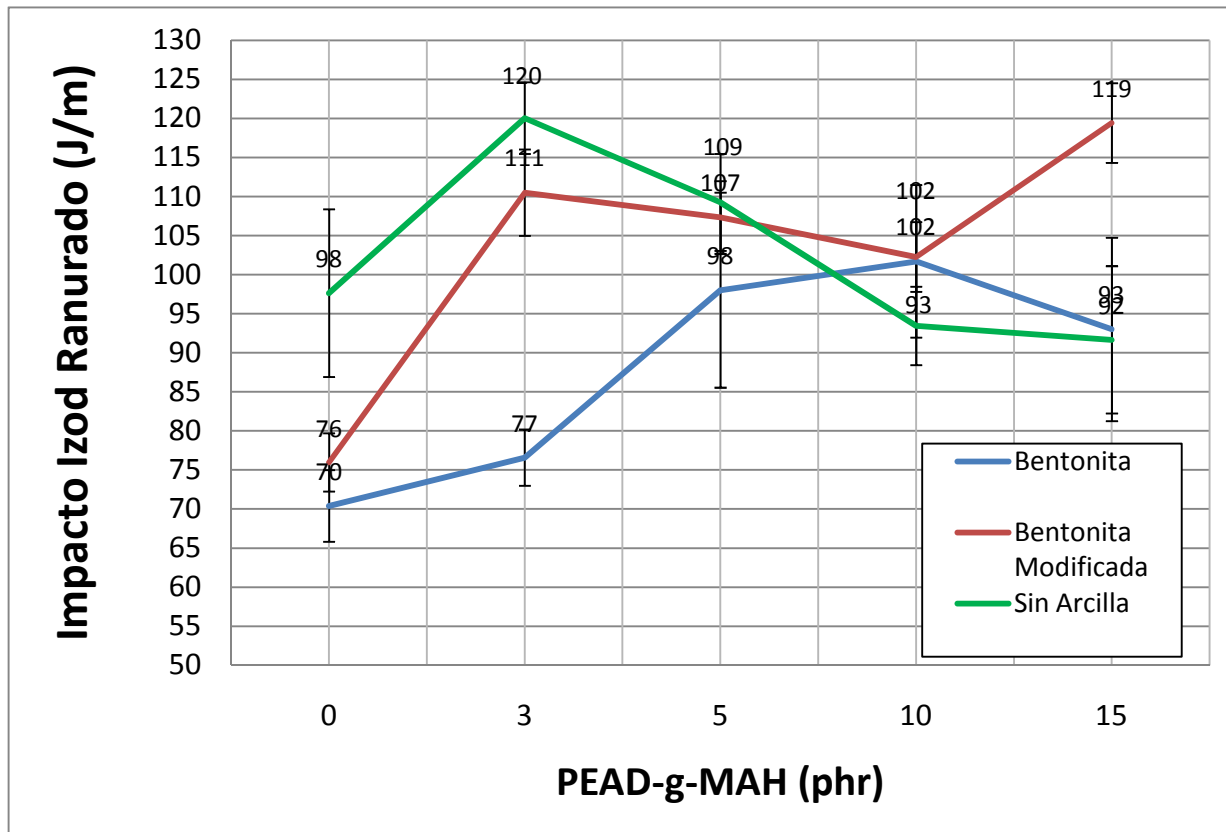


Fig. 4.8 Pruebas de impacto para los compuestos de arcilla con compatibilizante.

Las pruebas de impacto (Fig. 4.8) muestran resultados mixtos para las diferentes arcillas y sin arcilla. La introducción del compatibilizante a los compuestos de arcilla muestra un aumento en la energía absorbida inicialmente para ambos casos, aunque para la bentonita sigue aumentando hasta decaer un poco en el último punto, mientras que con la bentonita modificada después del incremento inicial, el cual fue más marcado que el de la bentonita normal, existe una disminución ligera para volver a aumentar en el último punto. A introducir el compatibilizante al compuesto sin arcilla, se ve un incremento inicial pero después comienza a bajar la energía absorbida por lo que presenta los mejores valores a una concentración de 3 phr de aditivo.

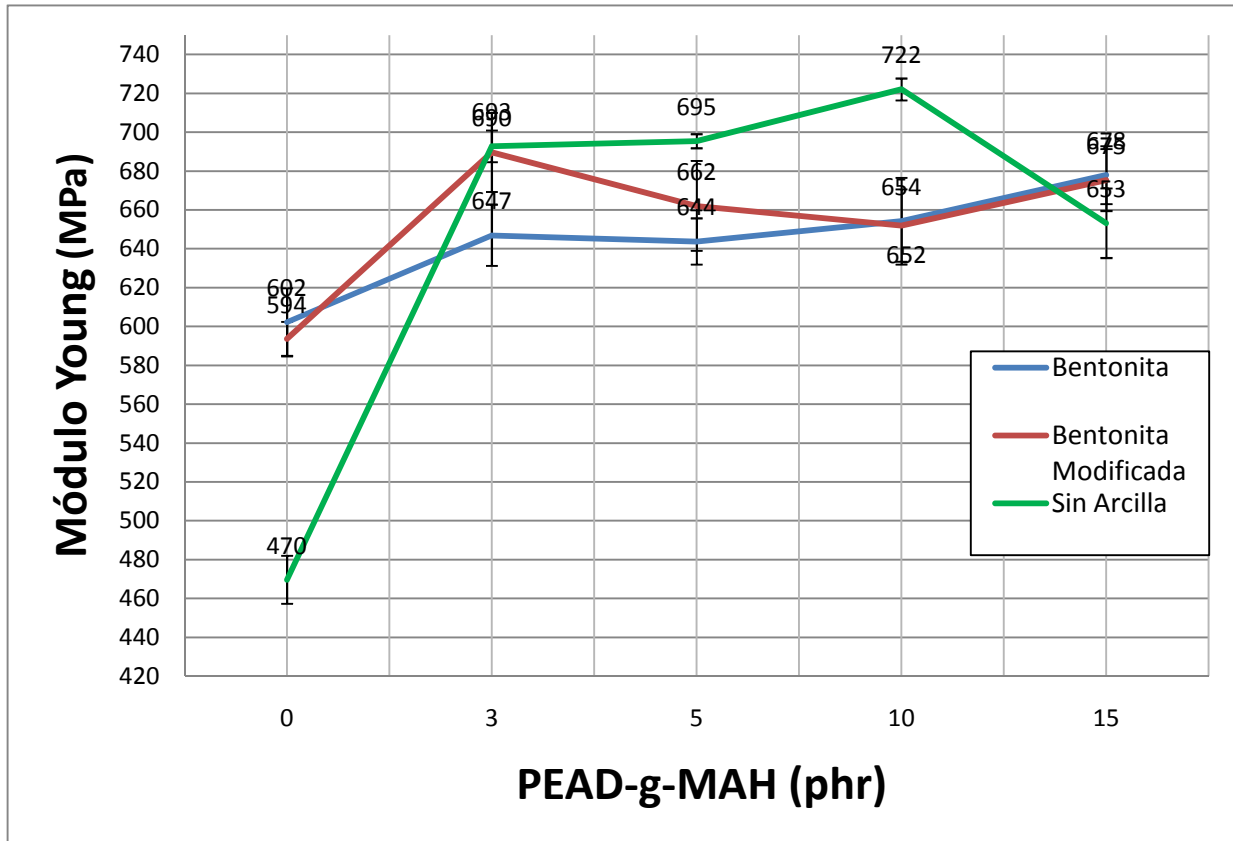


Fig. 4.9 Módulo de Young para los compuestos de arcilla con compatibilizante.

Para el modulo de Young (Fig. 4.9) se observaron tendencias muy parecidas al aumentar la concentración de compatibilizante en los compuestos de arcilla. Los compuestos de ambas arcilla comenzaron de un punto muy parecido y siguieron una tendencia muy similar, coincidiendo en valores en los últimos puntos. En el lugar que coinciden mas es a la concentración de 3 phr, donde los compuestos con bentonitas y aditivo presentan los mismos valores de modulo.

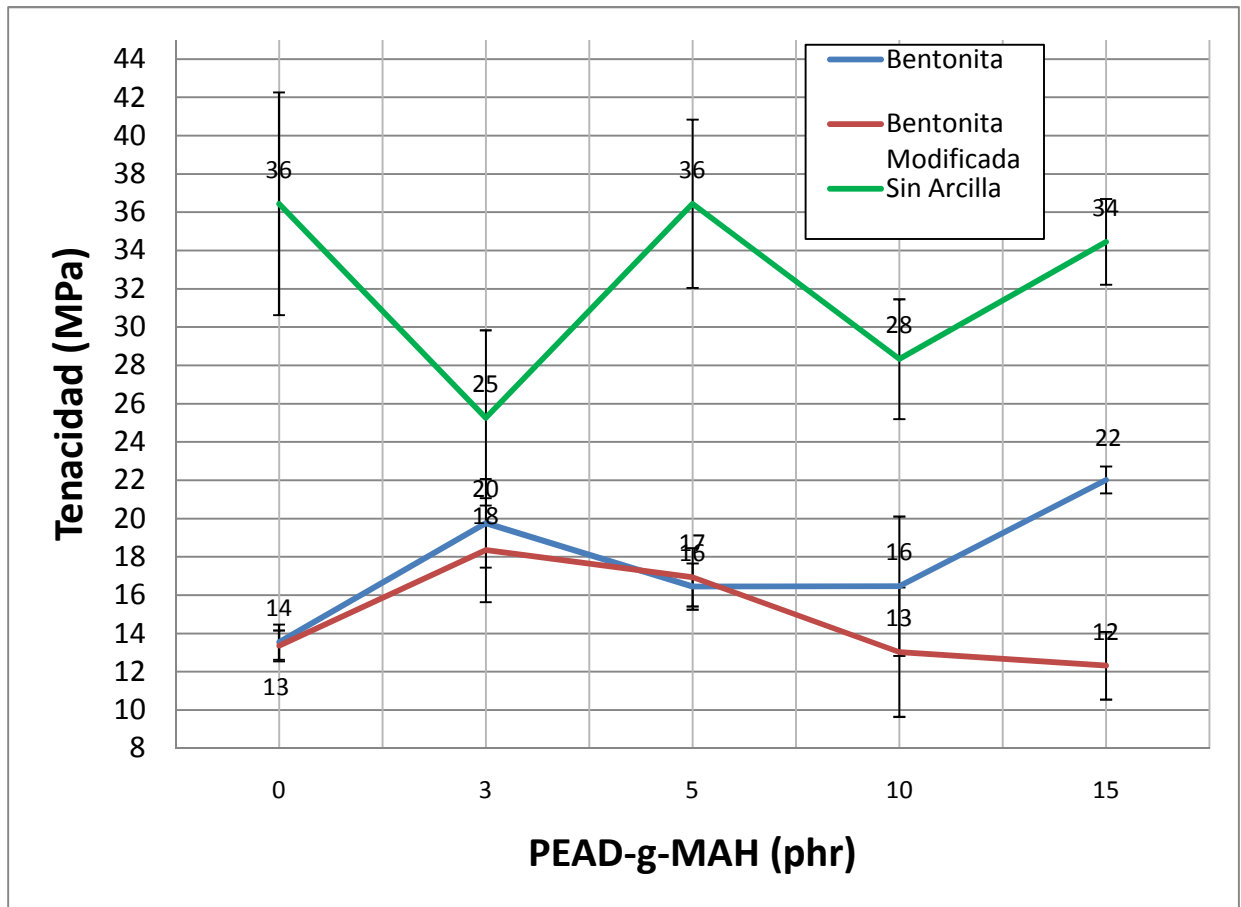


Fig. 4.10 Tenacidad para los compuestos de arcilla con compatibilizante.

Para la tenacidad (Fig. 4.10) se observa una caída importante en la propiedad al agregar las arcillas, ambas arcillas disminuyen la tenacidad de los compuestos obtenidos.

Comparando entre ambas arcillas, se puede ver una tendencia muy parecida para ambas arcilla, se tiene un incremento inicial a 3 phr seguido de una disminución, al final, donde se distancian mas, existe un incremento para el compuesto de bentonita. Esto nos habla nuevamente de que la mejor concentración se encuentra a 3 phr de PEAD-g-MAH, teniendo el compuesto de bentonita un valor ligeramente mayor que el de bentonita modificada.

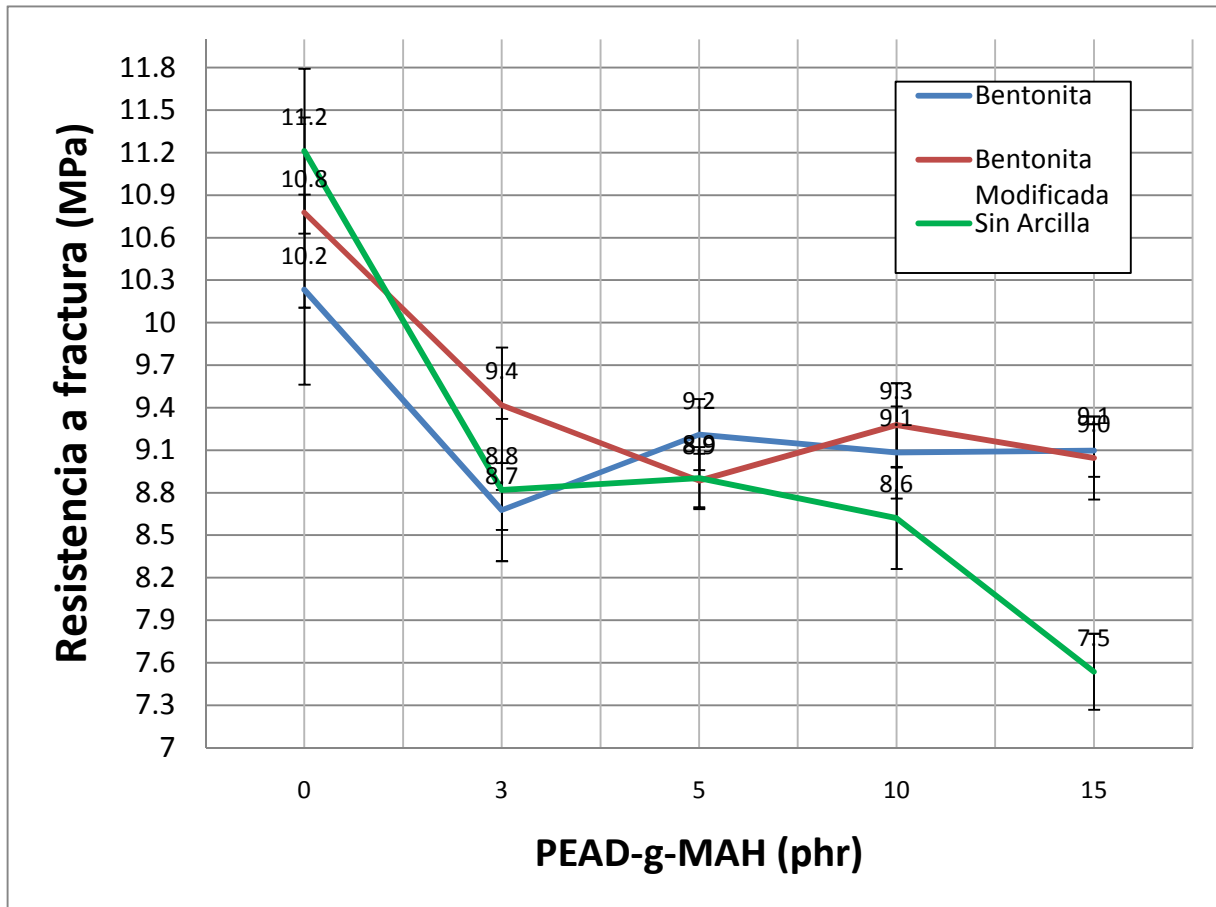


Fig. 4.11 Resistencia a fractura para los compuestos de arcilla con compatibilizante.

El comportamiento de la tensión en el punto de rotura (Fig. 4.11) muestra una tendencia muy parecida para ambas arcillas y sin arcilla, en todos los casos hay una considerable disminución al inicio y luego ligeras variaciones conforme aumenta la concentración. Al comparar los compuestos de diferentes arcillas se observa que se tiene una disminución a una concentración de 3 phr de PEAD-g-MAH y las variaciones subsecuentes son mínimas. En este punto de 3 phr, el compuesto de bentonita modificada presenta un valor más alto que el de bentonita sin modificar.

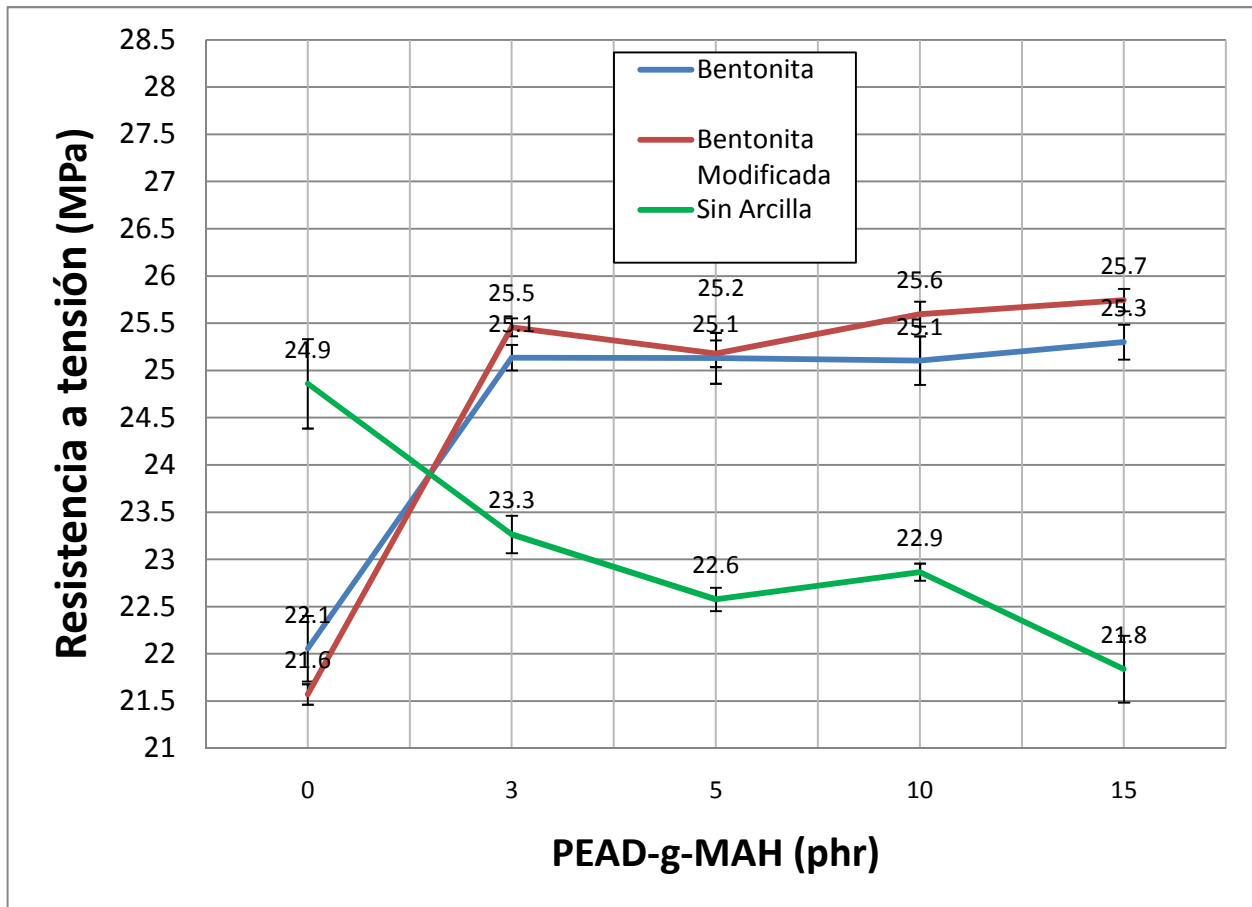


Fig. 4.12 Resistencia a tensión para los compuestos de arcilla con compatibilizante.

En el caso de la tensión en la carga máxima (Fig. 4.12) se tiene una tendencia y valores casi iguales para ambas arcillas, mientras que el compuesto sin arcilla mostro una tendencia opuesta. Con la introducción del compatibilizante, se observa un aumento en los valores que posteriormente se mantienen prácticamente iguales, siendo ligeramente superiores los del compuesto de bentonita modificada. A partir de 3 phr de PEAD-g-MAH se observa el aumento, por lo que usar concentraciones mayores no tiene utilidad.

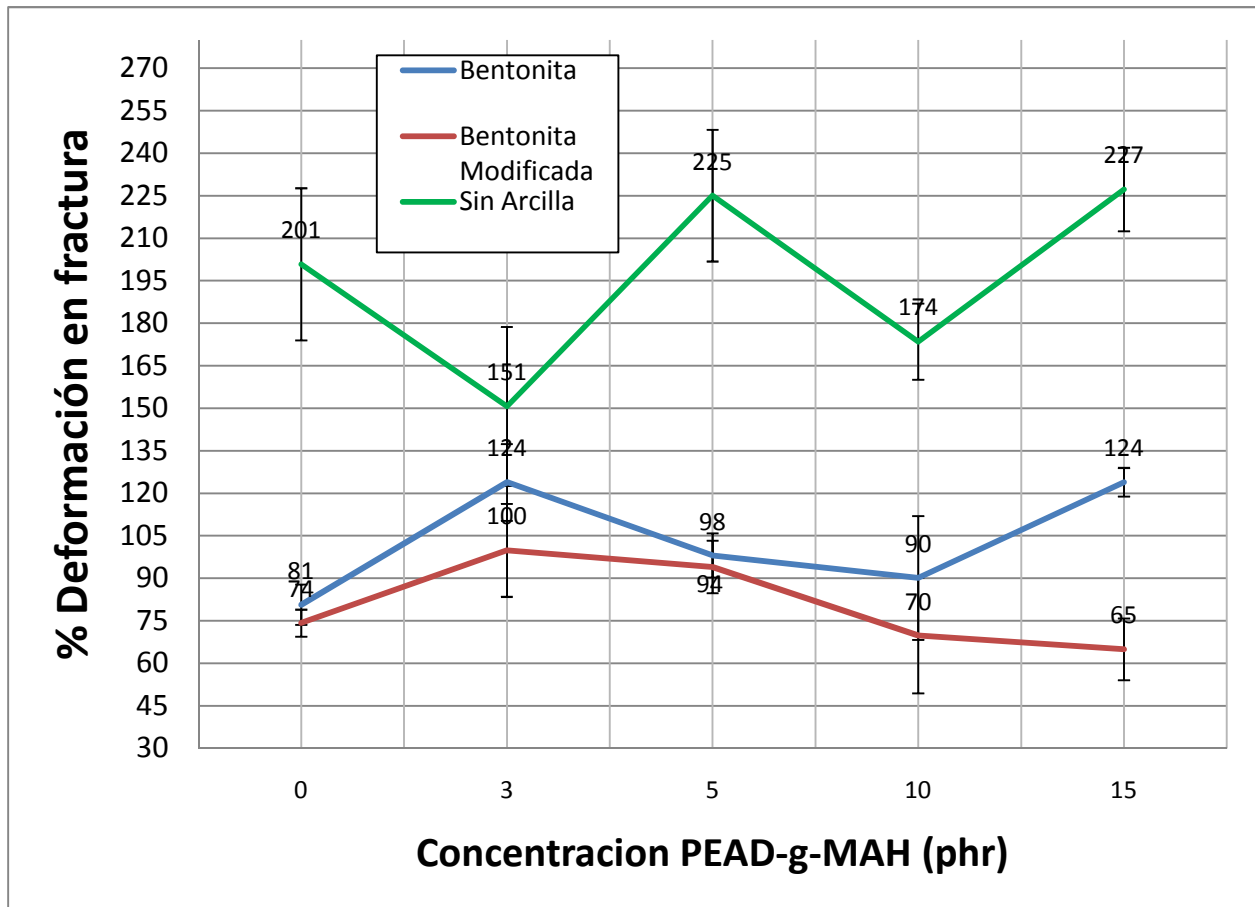


Fig. 4.13 % Deformación en fractura para los compuestos de arcilla con compatibilizante.

El porcentaje de deformación en el punto de rotura (Fig. 4.13) tiene la misma tendencia que la tenacidad. Las arcillas provocan una disminución considerable en la propiedad de los compuestos obtenidos en todas las concentraciones.

Los compuestos de arcilla tienen un valor máximo a 3 phr, seguido de una disminución, siendo mayor el valor del compuesto de bentonita.

De las graficas anteriores se ha podido observar que la concentración idónea de compatibilizante es de 3 phr PEAD-g-MAH, para ambas arcillas, puesto que a esta

concentración se observan valores máximos o a partir de esta concentración los valores prácticamente no cambian.

En cuanto al tipo de arcilla, se observa que para la tenacidad y porcentaje de deformación los resultados favorecen al compuesto con bentonita, mientras que las pruebas de impacto, el módulo de Young, la tensión en punto de rotura y la tensión en la carga máxima muestran mejores resultados para el compuesto con bentonita modificada.

Debido a que una sólo arcilla no demostró ser mejor que la otra, es necesario seguir realizando formulaciones con ambas arcillas hasta determinar cual compuesto presenta mejores propiedades.

Una vez determinada la concentración ideal de 3 phr PEAD-g-MAH y decidido seguir utilizando las dos arcillas, se incorporó fibra de vidrio en la forma de polipropileno – fibra de vidrio (PP-FV) a la formulación en diferentes concentraciones para crear un compuesto híbrido con refuerzos a escala nano y micro.

4.3 Obtención del compuesto híbrido PEADr/arcilla/fibra de vidrio.

Muestra 23: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita + 5 phr PP-FV

Muestra 24: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita + 10 phr PP-FV

Muestra 25: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita + 20 phr PP-FV

Muestra 26: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita + 30 phr PP-FV

Muestra 27: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita modificada + 5 phr PP-FV

Muestra 28: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita modificada + 10 phr PP-FV

Muestra 29: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita modificada + 20 phr PP-FV

Muestra 30: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita modificada + 30 phr PP-FV

De las propiedades mecánicas de las muestras obtenidas, se derivaron las siguientes graficas, se incluyen datos de muestras anteriores como referencia.

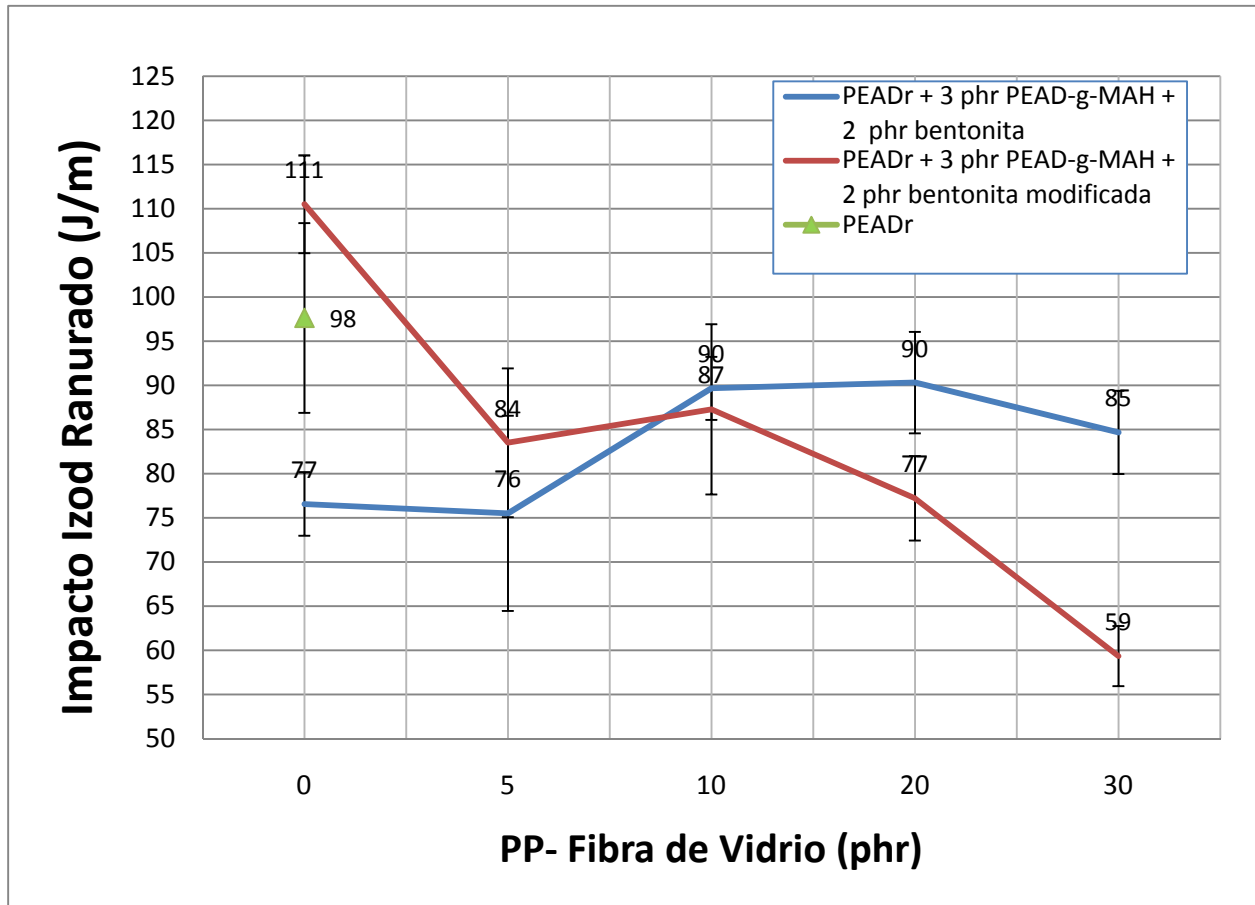


Fig. 4.14 Pruebas de impacto para los compuestos híbridos PEADr/arcilla/fibra de vidrio.

Las pruebas de impacto (Fig. 4.14) muestran tendencias algo diferentes, mientras que se observa un aumento para el compuesto de bentonita, hay disminuciones para el de bentonita modificada. El valor de la muestra testigo se ubica entre valores de los compuestos de ambas arcillas sin fibra y después de la caída en el

impacto del compuesto de bentonita modificada a partir de 5 phr de PP-FV los dos compuestos presentan valores menores al testigo.

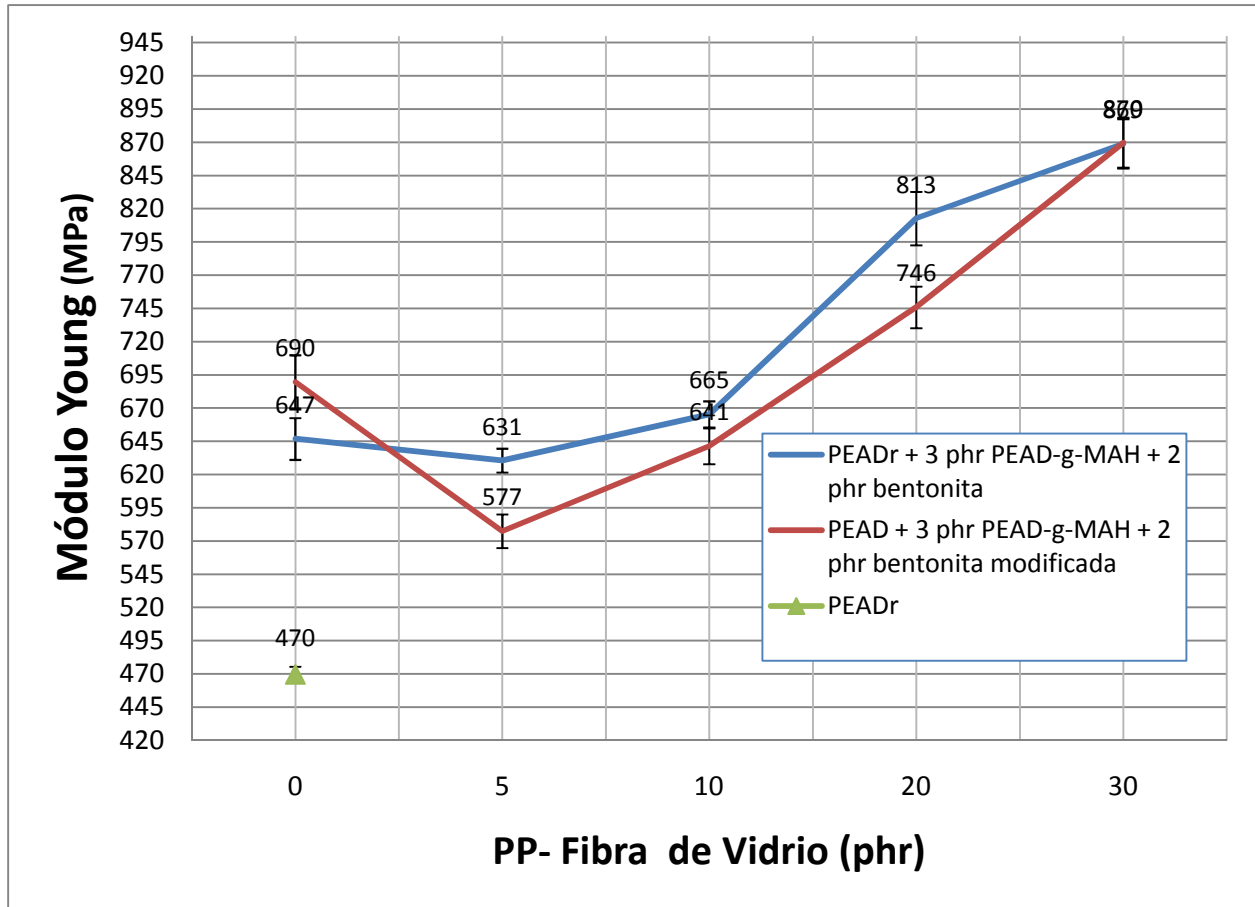


Fig. 4.15 Módulo de Young para los compuestos híbridos PEADr/arcilla/fibra de vidrio.

Para el módulo de Young (Fig. 4.15) se observa una mejora considerable en todas las concentraciones con respecto al testigo.

En cuanto a los compuestos, la tendencia es la misma: hay una disminución en los valores al agregar el PP-FV para después aumentar de manera prácticamente lineal. Se tienen valores mayores para el caso del compuesto con bentonita.

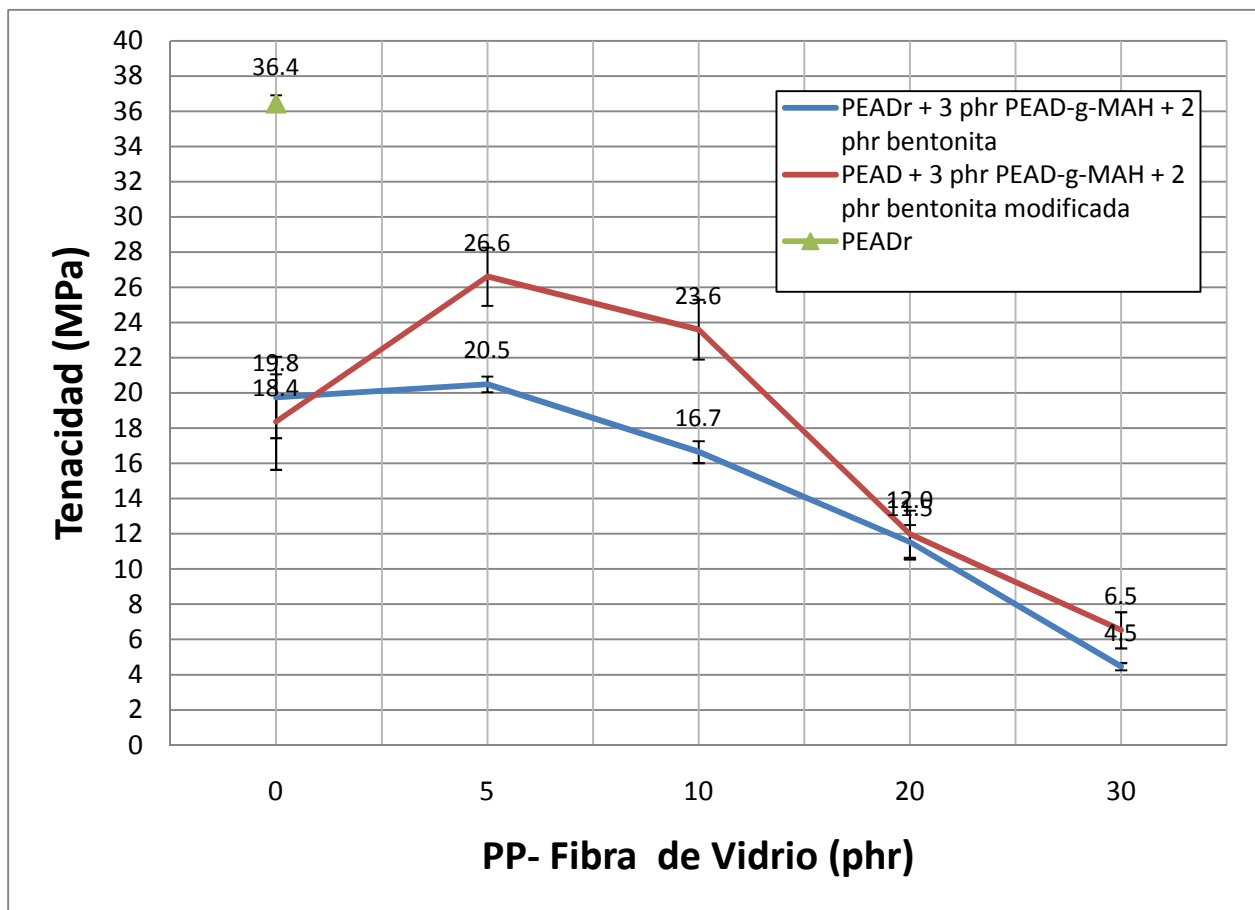


Fig. 4.16 Tenacidad para los compuestos híbridos PEADr/arcilla/fibra de vidrio.

En la tenacidad (Fig. 4.16) se observa una caída importante en la propiedad para los compuestos en comparación con la muestra testigo en todas las concentraciones.

Los compuestos tienen una tendencia similar para ambas arcillas, teniendo un aumento en los valores al agregar el PP-FV y una disminución casi lineal conforme se aumenta la concentración. Se tienen valores mayores para el compuesto de bentonita modificada.

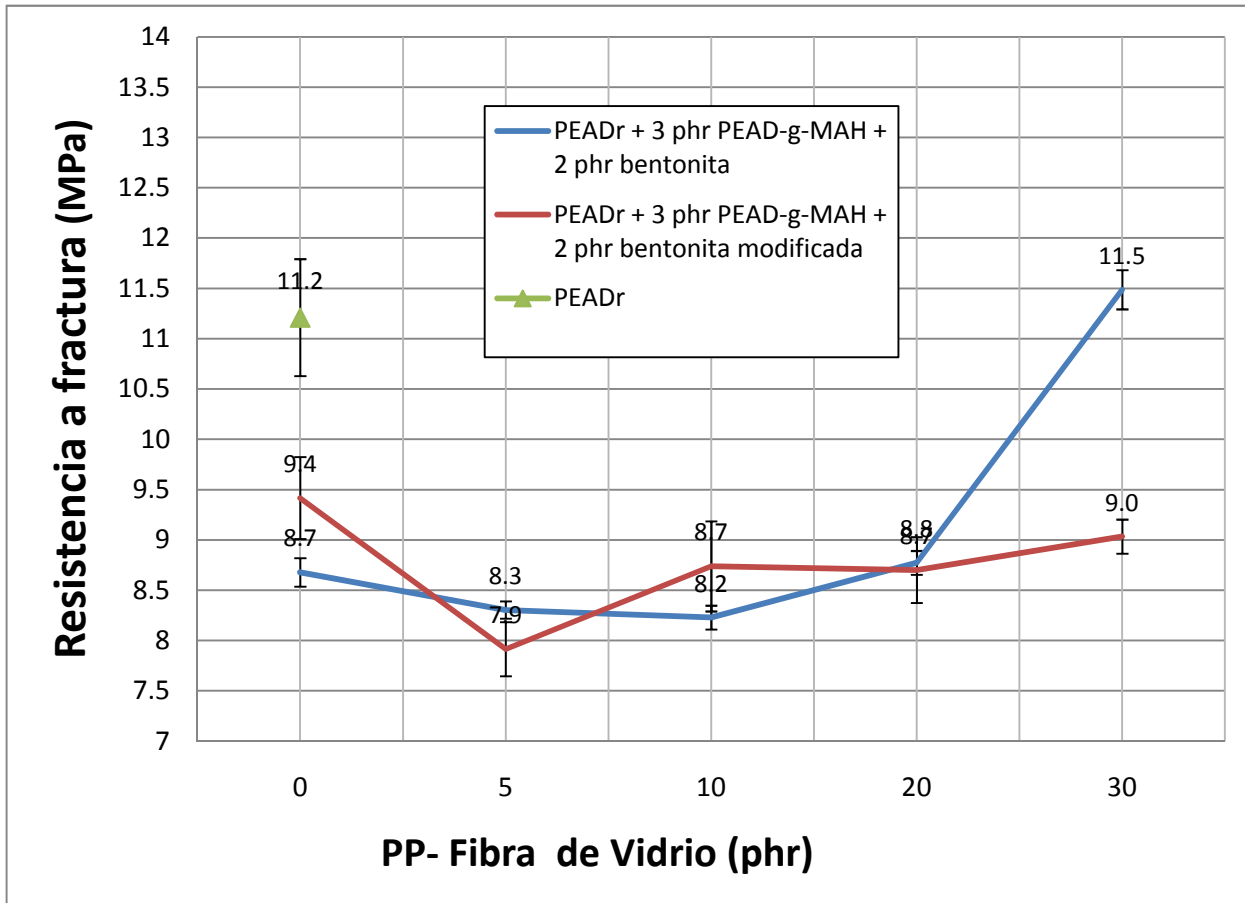


Fig. 4.17 Resistencia a fractura para los compuestos híbridos PEADr/arcilla/fibra de vidrio.

En cuanto a la tensión en el punto de rotura (Fig. 4.17), se tiene una caída en la propiedad de los compuestos, en comparación con el testigo, en casi todas las concentraciones, únicamente el compuesto de bentonita alcanza un valor similar a 30 phr.

En el compuesto con bentonita hay una desviación importante de la tendencia lineal que había seguido en el módulo de Young y en la tenacidad y que siguió el

compuesto con bentonita modificada en esta propiedad en todas las concentraciones al agregar el PP-FV.

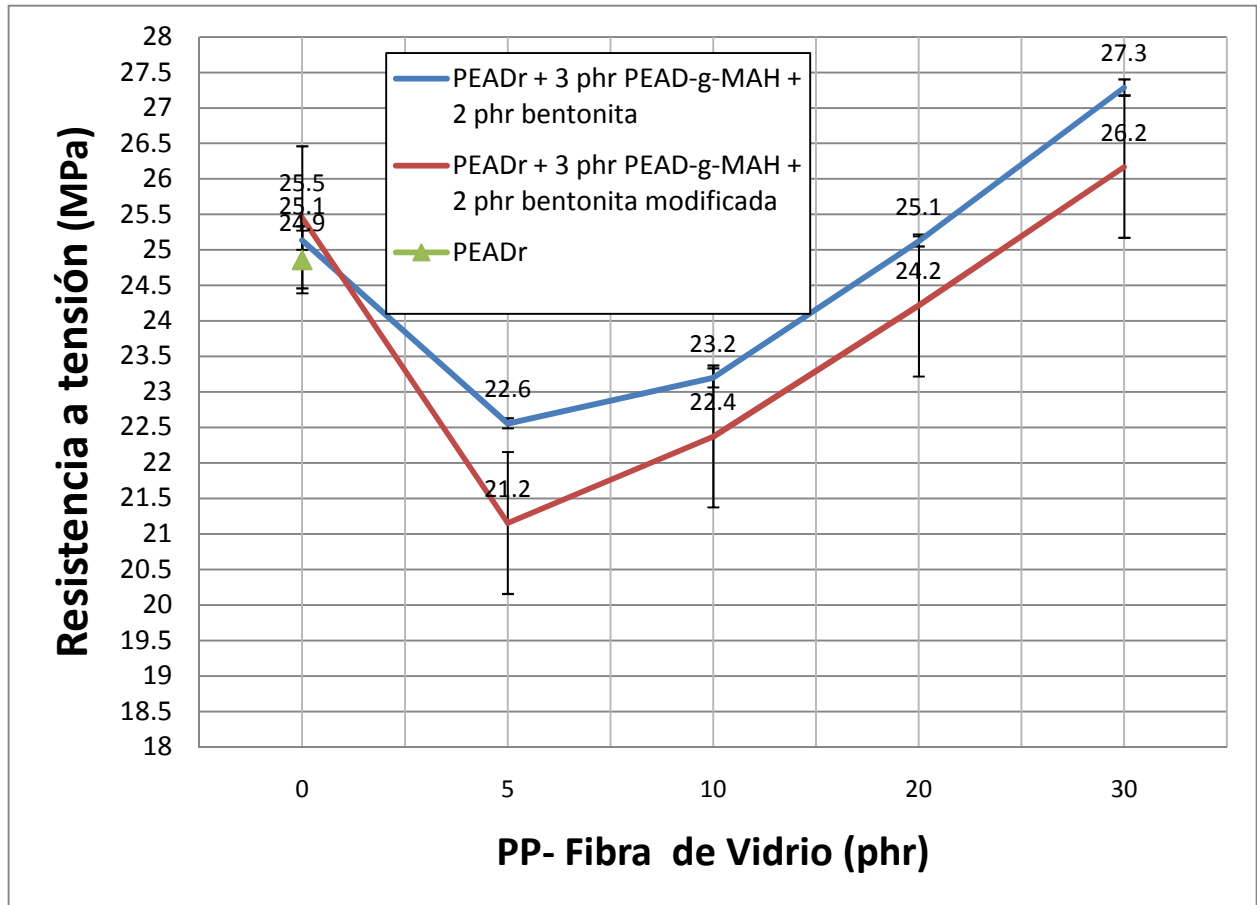


Fig. 4.18 Resistencia a tensión para los compuestos híbridos PEADr/arcilla/fibra de vidrio.

En la tensión en la carga máxima (Fig. 4.18) se presenta la única propiedad donde la muestra testigo presenta un valor similar a aquellos de los compuestos, sin embargo al agregar 5 phr de PP-FV ocurre una caída importante en ambos compuestos para después volver a aumentar conforme aumenta la concentración de PP-fibra de vidrio, hasta llegar a valores similares a los iniciales en 20 phr y seguir

aumentando posteriormente. Los valores del compuesto de bentonita son ligeramente mayores en cada concentración que los del compuesto de bentonita modificada.

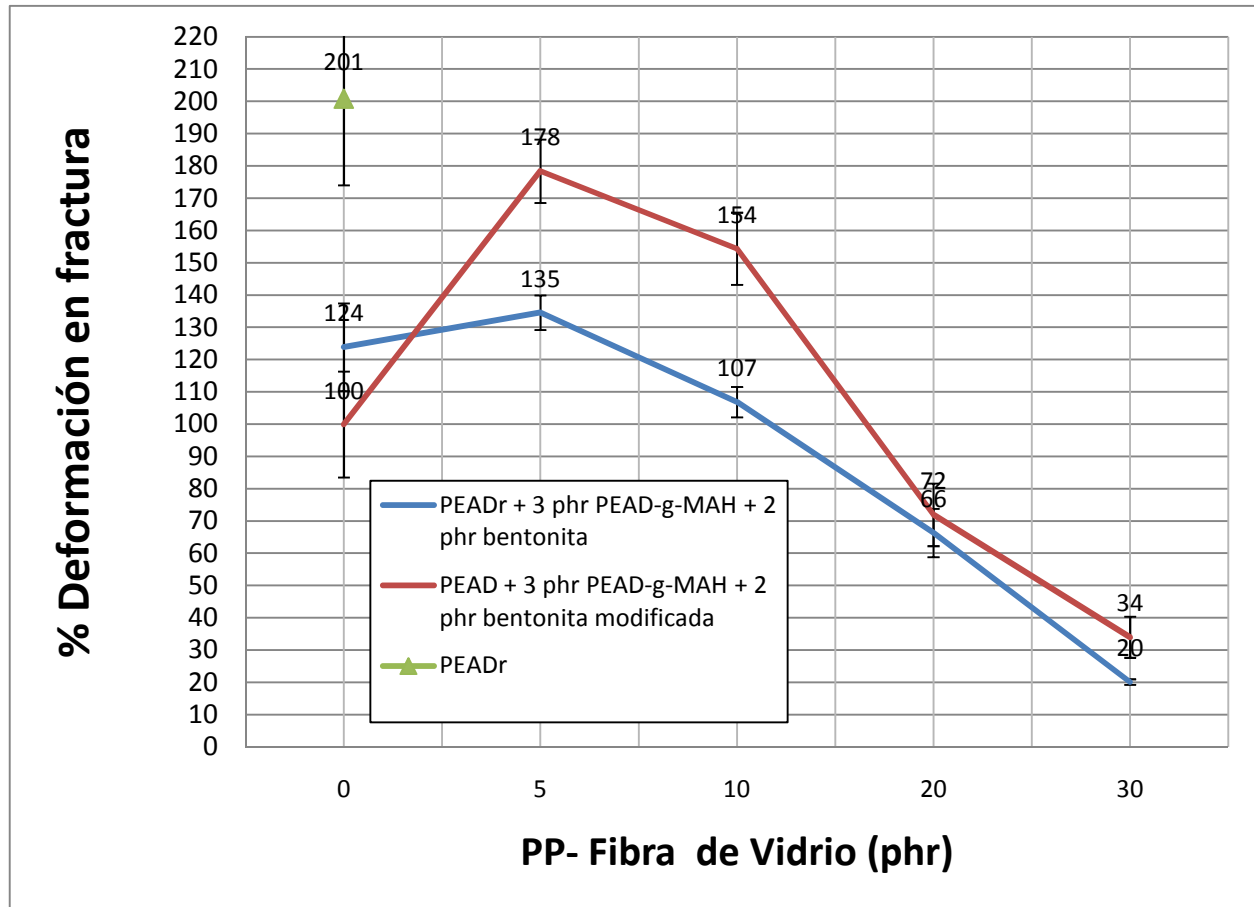


Fig. 4.19 % Deformación fractura para los compuestos híbridos

PEADr/arcilla/fibra de vidrio.

También en el porcentaje de deformación en el punto de rotura (Fig. 4.19) se tiene un comportamiento que puede considerarse lineal después de adicionar 5 phr de PP-FV, con valores mayores para el compuesto con bentonita modificada.

También se presenta una disminución de la propiedad al compararse con la muestra testigo, la cual mantiene un valor mayor en todas las concentraciones de ambos compuestos.

Se escogieron para microscopia muestras de ambos compuestos en los dos extremos de la recta, es decir con concentraciones de 5 phr y 30 phr. También se escogieron para microscopia la muestra patrón, muestras de ambos compuestos con concentración óptima de compatibilizante previamente escogida sin fibra de vidrio y compuestos con ambas arcillas sin compatibilizante.

4.5 Microscopia.

La microscopía electrónica de barrido se realizó en las siguientes muestras:

Muestra 1: PEAD reciclado.

Muestra 9: PEADr + 2 phr bentonita.

Muestra 10: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita.

Muestra 14: PEADr + 2 phr bentonita modificada.

Muestra 15: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita modificada.

Muestra 19: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH.

Muestra 26: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita + 30 phr fibra de vidrio.

Muestra 30: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita modificada + 30 phr fibra de vidrio.

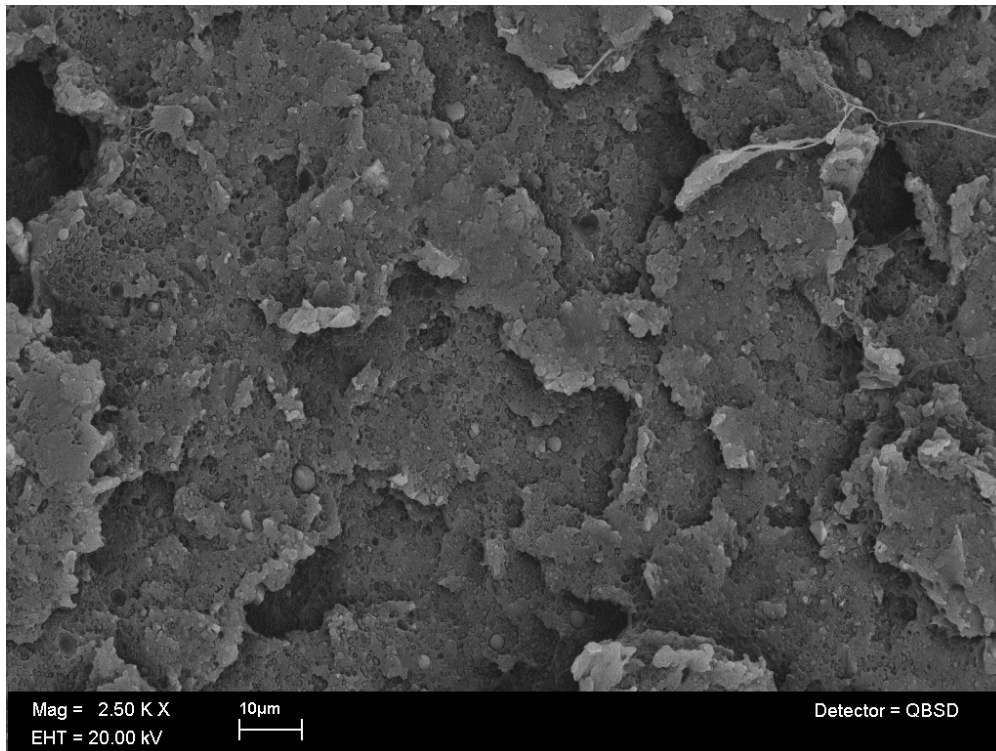


Fig. 4.20 SEM para la muestra 1 a magnificación de 2.5 Kx.

En la Fig. 4.20 se puede observar que el PEADr testigo contiene una gran cantidad de partículas, la cuales no pueden ser identificadas pero pueden ser partículas de polímeros incompatibles, cargas residuales de procesamientos anteriores o simplemente impurezas y suciedad presentes al momento de reprocesarse. La presencia de estas partículas provocan disminución en las propiedades de los compuestos producidos. Al observarse bajo un mayor aumento (Fig. 4.21) se ve más claramente la gran cantidad de partículas ajenas al polímero con un tamaño de partícula de 1 a 3 micras.

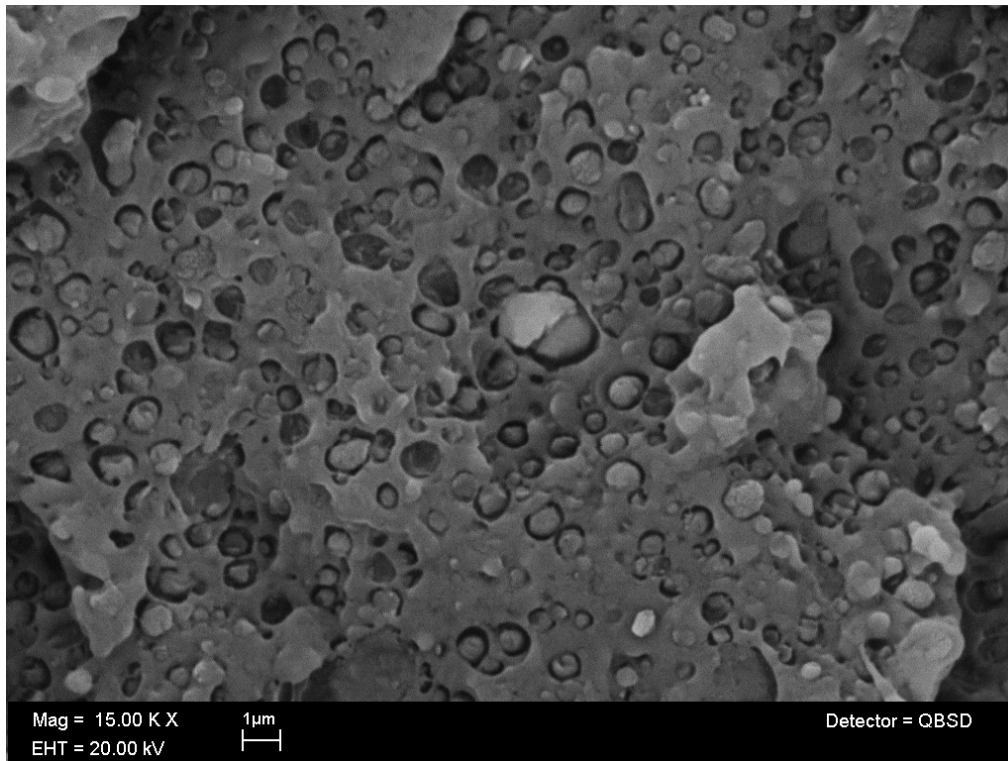


Fig. 4.21 SEM para la muestra 1 a magnificación de 15Kx.

Se puede observar que la muestra con 2 phr de bentonita (Fig. 4.22) se parece mucho al PEADr testigo (Fig. 4.20), debido a que no se utilizó una técnica para determinar la naturaleza de cada partícula, no es posible distinguir a las arcillas de las demás partículas, por lo que no se puede establecer si la arcilla tuvo una buena dispersión en la matriz. La Fig. 4.23 muestra lo mismo pero a mayor aumento.

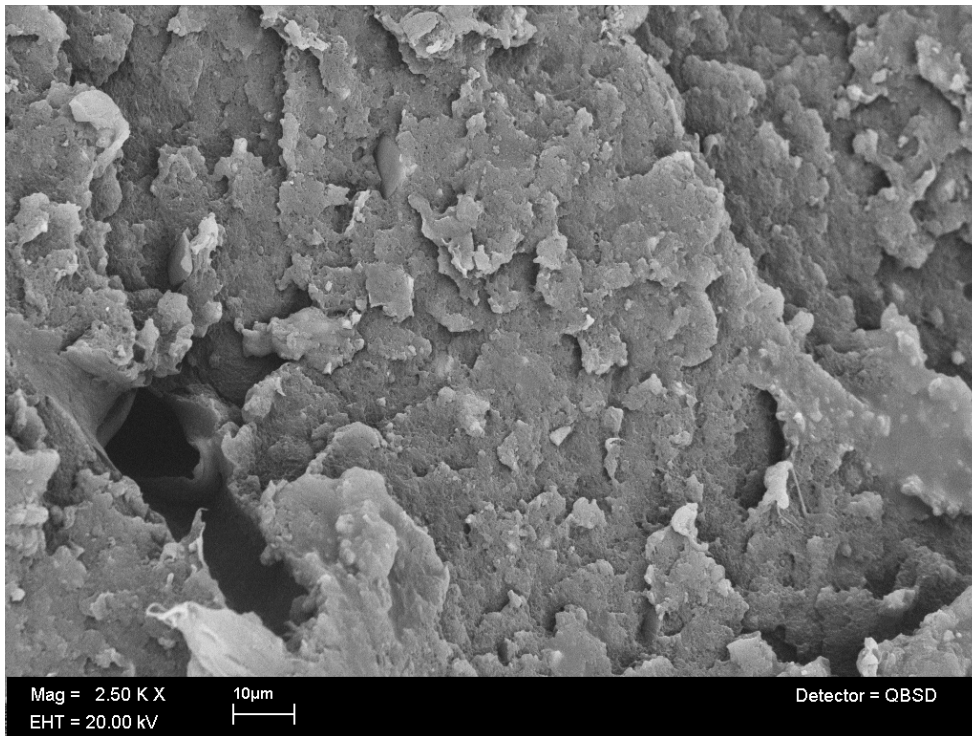


Fig. 4.22 SEM para la muestra 9 a magnificación de 2.5Kx.

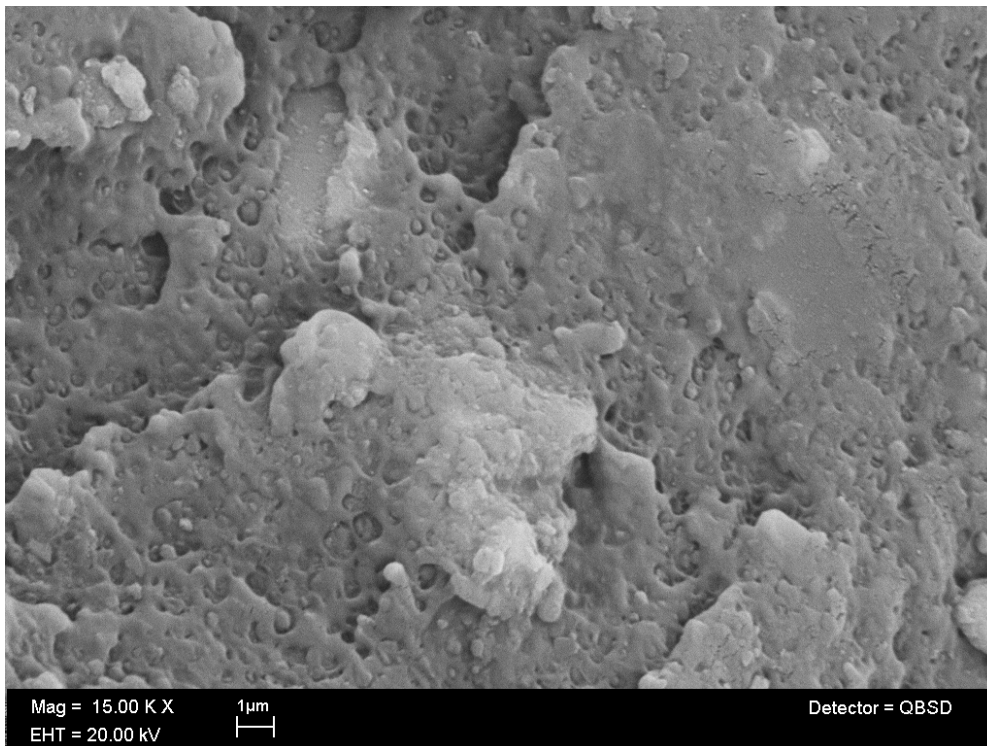


Fig. 4.23 SEM para la muestra 9 a magnificación de 15Kx.

De manera similar, las Figuras 4.24 y 4.25 muestran que al agregar 2 phr de arcilla modificada no se distingue ésta de entre las demás partículas presentes, por lo que no se puede determinar si existe una buena dispersión de la arcilla en la matriz polimerica.

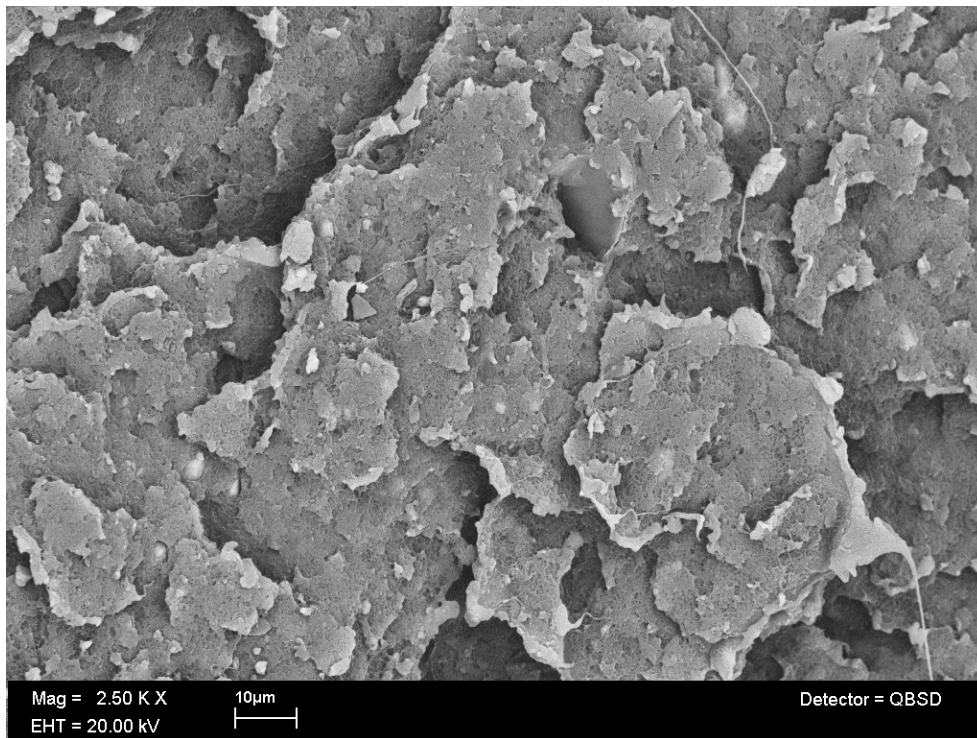


Fig. 4.24 SEM para la muestra 14 a magnificación de 2.5Kx.

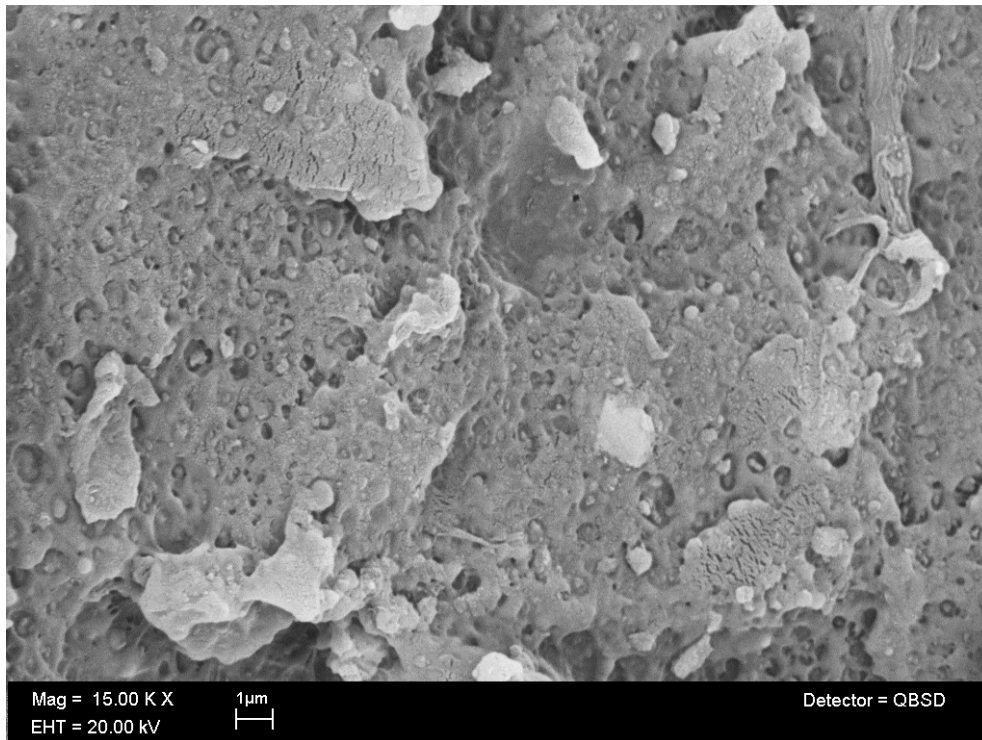


Fig. 4.25 SEM para la muestra 14 a magnificación de 15Kx.

Al agregar 3 phr de PEAD-g-MAH (Fig. 4.26) no parece haber mucha diferencia con el PEADr. Sin embargo a mayor aumento (Fig. 4.27) se puede observar que las partículas parecen estar aun más cubiertas por el polímero que en el PEADr, indicando que parece que la adición de PEAD-g-MAH sirvió para lograr cierta compatibilización con las impurezas y las partículas de polímero incompatible presentes, lo cual explica la mejora observada en algunas propiedades.

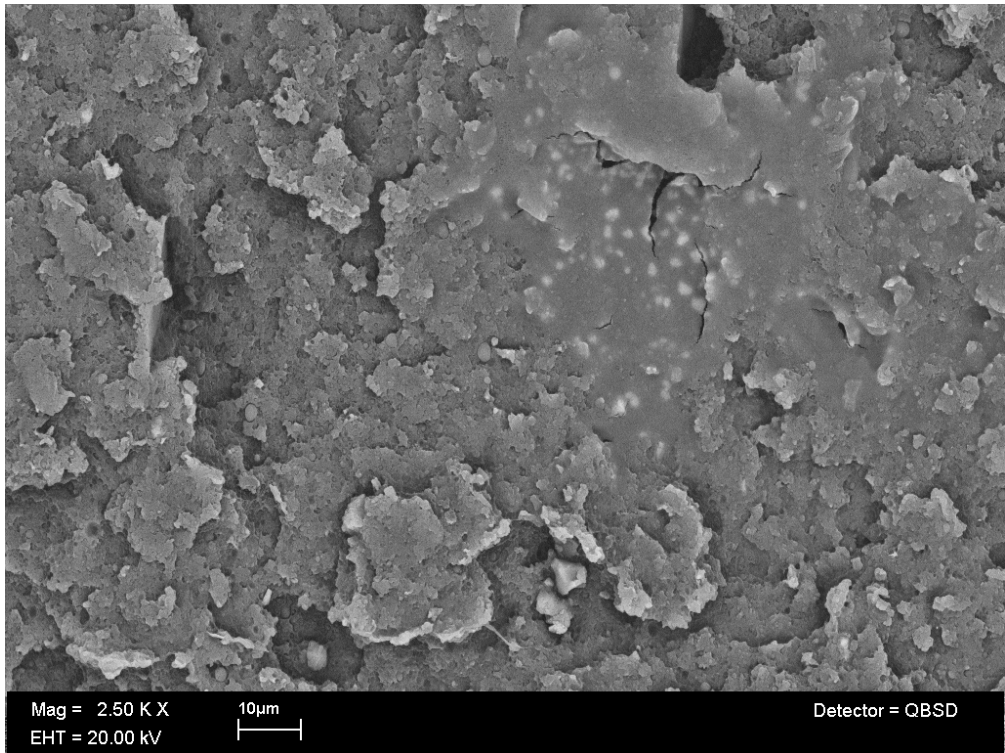


Fig. 4.26 SEM para la muestra 19 a magnificación de 2.5Kx.

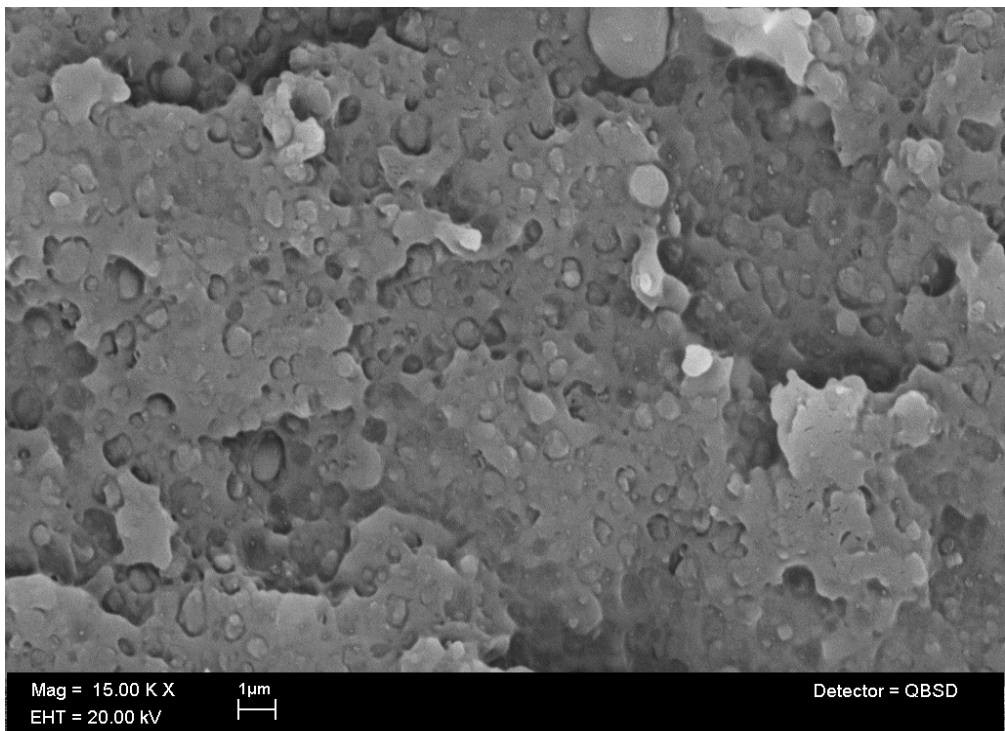


Fig. 4.27 SEM para la muestra 19 a magnificación de 15Kx.

Los compuestos con PEAD-g-MAH y arcillas bentonita y bentonita modificada (Figs. 4.28 y 4.29 respectivamente) se ven muy parecidos entre sí. No se puede determinar si hay buena dispersión de arcillas al no poder distinguir estas de las demás partículas. También se observa compatibilización ya que las partículas están mejor cubiertas que en el PEADr sólo.

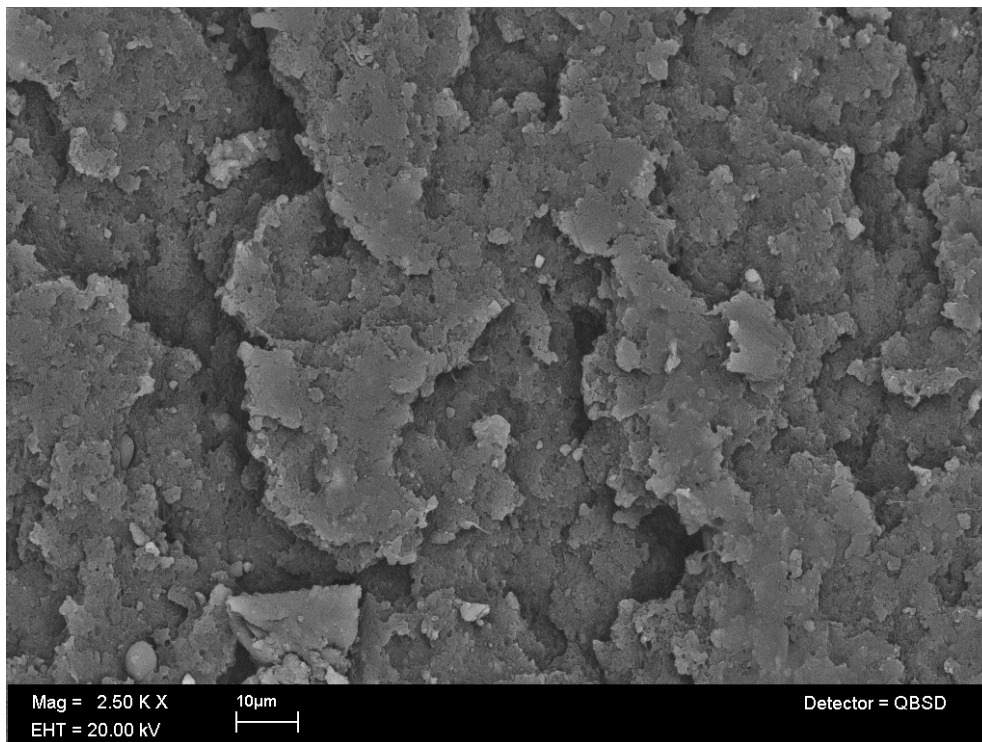


Fig. 4.28 SEM para la muestra 10 a a magnificación de 2.5Kx.

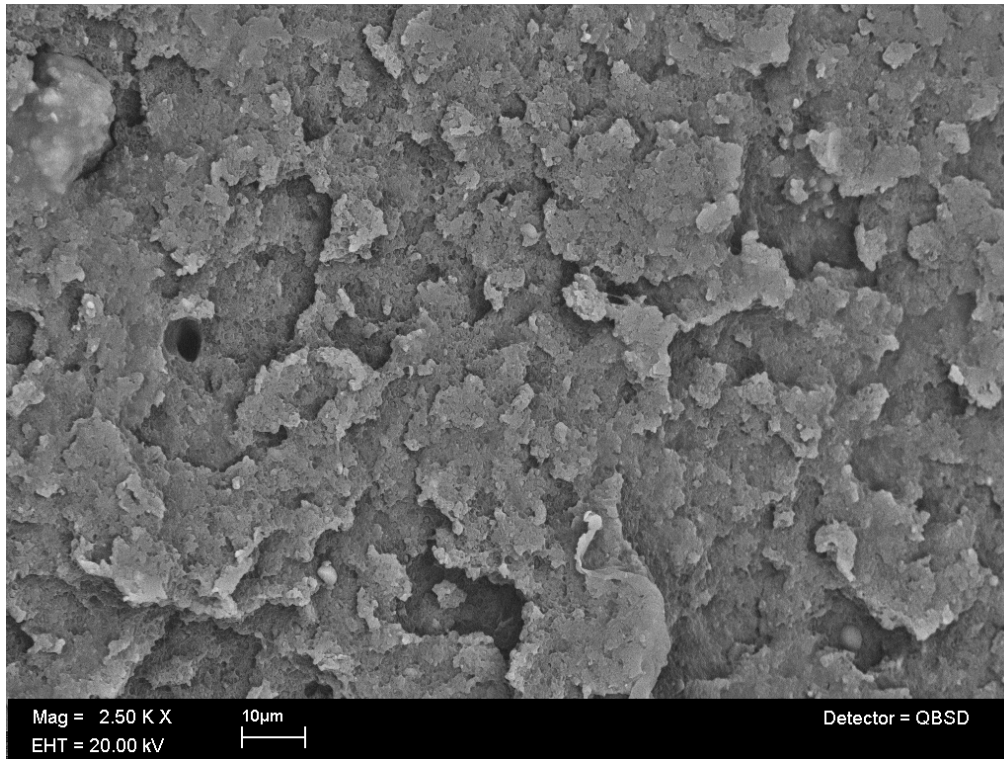


Fig. 4.29 SEM para la muestra 15 a magnificación de 2.5Kx.

Finalmente se muestran los compuestos híbridos con fibra de vidrio y arcillas bentonita y bentonita modificada (Figs. 4.30 y 4.31 respectivamente). La presencia de fibras que se desprenden muestra que este refuerzo no tiene adhesión suficiente con la matriz polimerica. También se observa cierta orientación de las fibras en el compuesto debido al flujo de procesamiento.

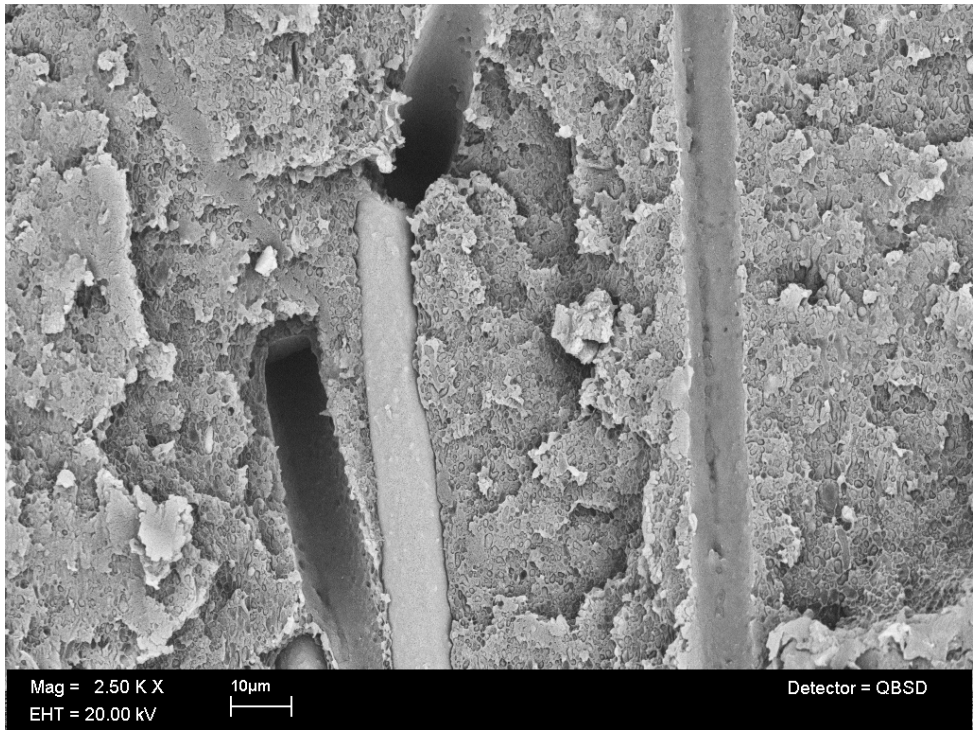


Fig. 4.30 SEM para la muestra 26 a magnificación de 2.5Kx.

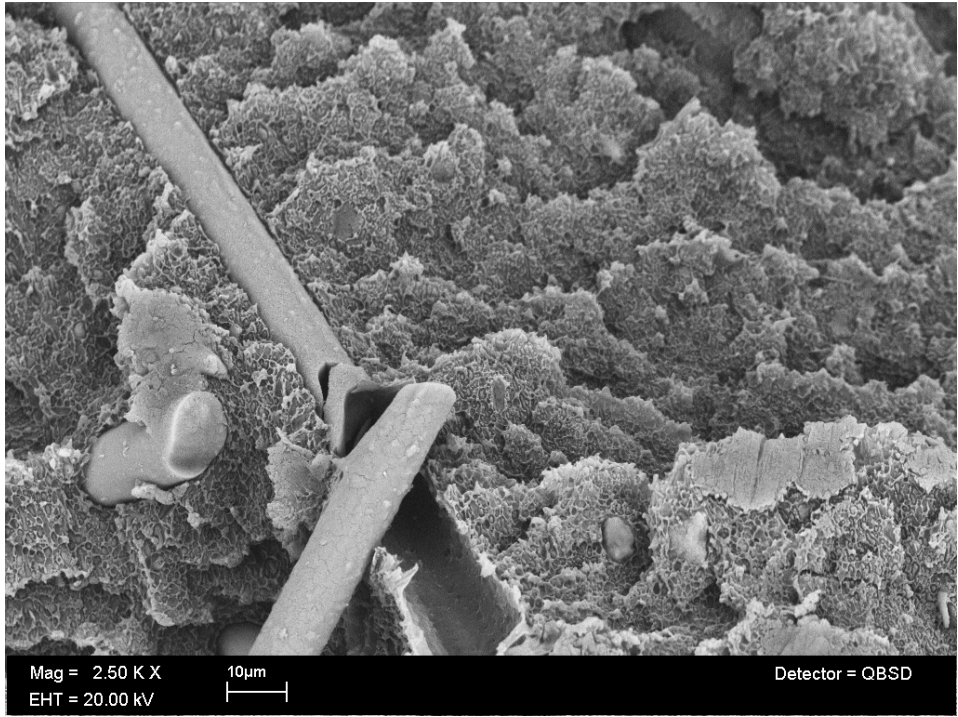


Fig. 4.31 SEM para la muestra 30 a magnificación de 2.5Kx.

4.6 Análisis Térmico.

Muestra 1: PEAD reciclado.

Muestra 9: PEADr + 2 phr bentonita.

Muestra 14: PEADr + 2 phr bentonita modificada.

Muestra 15: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita modificada.

Los termogramas de DSC (Ver anexo1, Figs. A1.1, A1.2, A1.3, A1.4) para las cuatro muestras se pueden observar dos diferentes picos, lo cual indica dos diferentes fases inmiscibles.

El primer pico mantiene un punto de fusión promedio de 137 °C, el cual pertenece al polietileno de alta densidad.

El segundo pico tiene un punto de fusión promedio de 165°C, el cual corresponde al polipropileno. Esto indica presencia de polipropileno dentro de la fuente de polietileno de alta densidad reciclado, además por la introducción de PP-FV en los compuestos con fibra de vidrio, el cual provoca una disminución de las propiedades debido a la formación de interfases entre fases inmiscibles.

4.7 Reología.

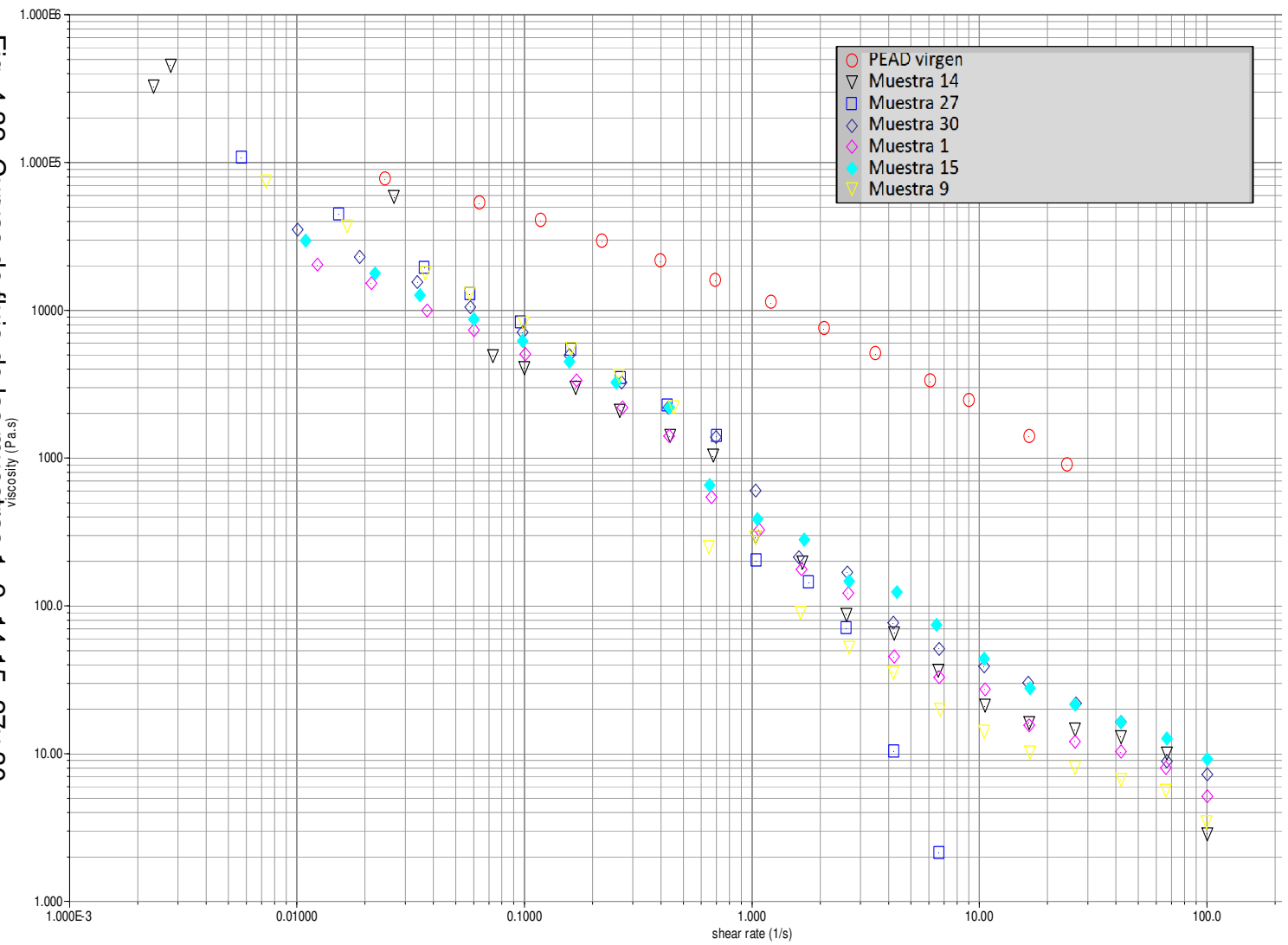


Fig. 4.32 Curvas de flujo de las muestras 1, 9, 14, 15, 27 y 30.

Muestra 1: PEAD reciclado.

Muestra 9: PEADr + 2 phr bentonita.

Muestra 14: PEADr + 2 phr bentonita modificada.

Muestra 15: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita modificada.

Muestra 27: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita modificada + 5 phr fibra de vidrio.

Muestra 30: PEADr + 3 phr PEAD-g-MAH + 2 phr bentonita modificada + 30 phr fibra de vidrio.

De la grafica de curvas de flujo obtenida se pueden observar diversas cosas.

Primeramente, las curvas de todas las muestras muestran una conducta similar y sus niveles de viscosidad se mantienen en valores parecidos en función de la rapidez de corte, esto indica que lo más seguro es que la formación de los compuestos y el procesamiento no alteraron las cadenas de polímero de manera significativa.

El PEADr y todos los compuestos presentan valores de viscosidad menores al del PEAD virgen, esto debido a que el PEADr, al ser reciclado, sufrió con anterioridad varias etapas de procesamiento las cuales deben haber disminuido la longitud de las cadenas de polietileno, alterando así su peso molecular y por lo tanto, su viscosidad. También, las regiones de PP inmiscible, al estar en estado fundido, se alinean con facilidad, disminuyendo la viscosidad

La curva de flujo de un polímero tiene por lo general una región de comportamiento Newtoniano a bajas velocidades de corte seguida de una región donde usualmente se utiliza el modelo de la ley de potencia [21] [22]. En el PEADr y los

compuestos obtenidos no se observa región de comportamiento newtoniano para las velocidades de corte trabajadas.

El fenómeno de disminución de viscosidad al aumentar la velocidad de corte se conoce como adelgazamiento de corte y se observa muy marcado debido a que las partículas de PP inmiscible, las otras partículas y los refuerzos presentes en las muestras, a bajas velocidades de corte, interactúan físicamente entre sí, estas interacciones incrementan la viscosidad. A medida de que la velocidad de corte aumenta las interacciones se rompen y la viscosidad disminuye enormemente. Todos los compuestos obtenidos y el PEADr tienen una viscosidad parecida en todas las velocidades de corte, estando el PEADr por debajo, lo cual nos habla de que las partículas presentes en el PEAD son las que más contribuyen al adelgazamiento de corte teniendo los refuerzos una aportación no tan importante. Además, al estar más marcado el efecto de adelgazamiento de corte, las curvas se desvían del modelo de ley de potencia, que es el modelo más usado.

Capítulo Quinto

Conclusiones.

Compuestos de PEADr / arcilla y PEADr / calcita.

- Las arcillas fueron mejores refuerzos que la calcita.

-Al injertar MAH directamente en el PEADr aumentó el módulo de Young 30% y disminuyeron la resistencia a la fractura, tenacidad y resistencia a la tensión 22%, 26% y 2% respectivamente.

-La compatibilización del compuesto con arcillas mediante el injerto de anhídrido maleico en el polietileno de alta densidad reciclado no fue exitosa debido a que los compuestos sin arcilla presentan valores casi iguales en el modulo de Young, resistencia a la fractura y en la tenacidad que el PEADr injertado in arcillas. También existe una disminución en la resistencia a la tensión.

Compuestos de PEADr / arcilla con compatibilizante.

-La compatibilización que fue efectiva fue el injerto de anhídrido maleico en polietileno de alta densidad virgen y luego la adición de éste a la formulación.

-La mejor concentración de polietileno de PEAD-g-MAH fue de 3 phr.

-Después de 3 phr de compatibilizante, el cambio en las propiedades del compuesto es casi nulo.

-Aunque los compuestos con bentonita modificada tuvieron ligeramente mejores propiedades, ambas arcillas produjeron compuestos con propiedades favorables.

Compuestos de PEADr / arcilla / fibra de vidrio.

-Con la adición de 5 phr de PP-FV, el módulo de Young y la resistencia a la tensión bajan 16% y 17% respectivamente para el compuesto con bentonita modificada y 3% y 10% para el compuesto con bentonita puro. Al subir la concentración a 10 phr de PP-FV suben 11% y 6% para el compuesto con bentonita modificada y 5% y 3% para el compuesto con bentonita pura y siguen con una tendencia casi lineal al seguir aumentando la concentración hasta 30 phr.

-Al agregar 5 phr de PP-FV, la tenacidad y el porcentaje de deformación subieron 48% y 78% para el compuesto con bentonita modificada y 4% y 9% para el compuesto de bentonita pura. Al aumentar la concentración a 10 phr disminuyeron 11% y 13% para el compuesto con bentonita modificada y 18% y 21% para el compuesto con bentonita pura, para seguir después con una tendencia casi lineal al aumentar la concentración hasta 30 phr.

- Los compuestos híbridos de bentonita y de bentonita modificada con L-lisina y fibra de vidrio muestra mayor módulo de Young, comparado con el PEADr sin refuerzos. Ambos compuestos mostraron valores menores de tenacidad, tensión en el punto de rotura y porcentaje de deformación en punto de rotura en todas las concentraciones de PP-FV en comparación con el PEADr sin refuerzos.

-La tensión en la carga máxima registro valores más bajos que el PEADr en ambos compuestos hasta 10 phr, alcanzando valores similares en 20 phr y teniendo valores más altos a 30phr.

- Se determinó que la adición de nano partículas de arcilla y fibra de vidrio a la matriz polimérica proporcionan un refuerzo efectivo al compuesto.

-No se estableció una mejor arcilla para la formación de compuestos debido a que en algunas propiedades el compuesto con bentonita registraba mejores propiedades y en otras lo hacía el compuesto con bentonita modificada.

Microscopía.

-Se confirmó la presencia de gran cantidad de partículas que pueden ser partículas de otros polímeros no compatibles, cargas residuales de procesamientos anteriores, así como impurezas que afectan las propiedades de los compuestos producidos.

- No fue posible determinar si existe una buena dispersión debido a que no se puede distinguir las arcillas de las otras partículas.

-Al agregar MAH-g-PEAD la matriz envuelve mejor a las partículas presentes mejorando así las propiedades.

-La fibra de vidrio utilizada no tiene adhesión suficiente con la matriz al observar desprendimientos limpios.

- Existe cierta orientación en las fibras en el compuesto debido al flujo de procesamiento.

Propiedades térmicas.

-El PEADr presenta una fracción inmiscible de polipropileno, además del que fue agregado a los compuestos de fibra de vidrio en forma de PP-FV.

-La inmiscibilidad del PEAD y el PP provocó la formación de interfases que repercutió negativamente en las propiedades de los compuestos.

Reología.

-El PEADr y los compuestos obtenidos con éste tienen una viscosidad menor a la del PEAD virgen, debido a que probablemente el procesamiento previo alteró las cadenas y por lo tanto los pesos moleculares además de la presencia de PP inmiscible que en estado fundido desliza fácilmente dentro del PEADr.

-Las curvas de flujo no muestran variación por la obtención de compuestos ni por el procesamiento llevado a cabo.

-Las partículas inmiscibles de PP y los refuerzos interactúan entre sí, aumentando la viscosidad significativamente a baja rapidez de corte, aumentando el efecto de adelgazamiento de corte.

-En las velocidades de corte trabajadas, no se logró observar la meseta de comportamiento newtoniano en el PEADr y los compuestos obtenidos.

Conclusiones generales.

-La hipótesis de este trabajo fue confirmada al producir compuestos reforzados de PEADr con mejores valores de módulo de Young en todos los casos, resistencia a la tensión para los compuestos con arcillas e impacto para el compuesto con bentonita modificada pero sacrificando tenacidad y resistencia a la fractura en todos los casos.

-Se observó que un sistema híbrido con refuerzos de tamaño micro y nanométricos es más versátil debido a la variación que presenta en sus propiedades al aumentar la concentración de fibra de vidrio.

Referencias.

- [1] Anuario Estadístico PEMEX Petroquímica. Pag.6-7 (2010)
- [2] Milk-jug bridge supports US troops, Plastic News By Matt Griswold Posted <http://plasticsnews.com/headlines2.html?id=1246896632&q=recycled+hdpe>. (Julio 2009).
- [3] R. A. Shanks, J. Li, L. Yu. Polymer. Vol. 41, No.6, pag 2133-2139. (2000).
- [4] Utracki LA. Polymer Blends Handbook. Cap.3, pag 273, Kluwer Academic Publishers, Netherlands. (2003).
- [5] White JL, Czarnecki L, Tanaka H. Rubber. Chem. Technol. No.53, pag 823. (1980).
- [6] Kim KJ, White JL. Polym. Eng. Sci. Vol. 39, pag 2189. (1999).
- [7] Kim KJ. Dissertation. Rheology, processing and characterization of isotropic, anisotropic and mixed particle filled polymer system. University of Akron. (1998).
- [8] Sangmir K, Kwang K, Hyun K, Patit K. Polymer. Vol.43, No.25, pag 6901. (2002).
- [9] Roy, S., Lu, H., Narasimhan, K., and Hussain, F. Structural Dynamics Conference, 46th, pag 18-21, Texas, USA. (2005).
- [10] Katti, K., and Katti, D., Civil Eng. and Construction. Vol.40, pag 849-855. (2002).
- [11] Grim, R. H. Clay Mineralogy. pag 543, Mc-Graw-Hill, USA. (1953).
- [12] Zanetti, M., Lomakin, S., Camino, G., Macro. Mater. Eng. Vol. 279, No.1, pag 1-9. (2000).
- [13] YS Han, JW Moon. Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 8, No. 4, pag 288-292. (2007).
- [14] Herlin, B. Geosynthetic Clay Liners As Environmental Protection In Infrastructure Projects. Terrafix Geosynthetics Inc. Ontario, Canada.
http://www.bentofix.com/nsdata/p/G12_552.pdf. (2001).

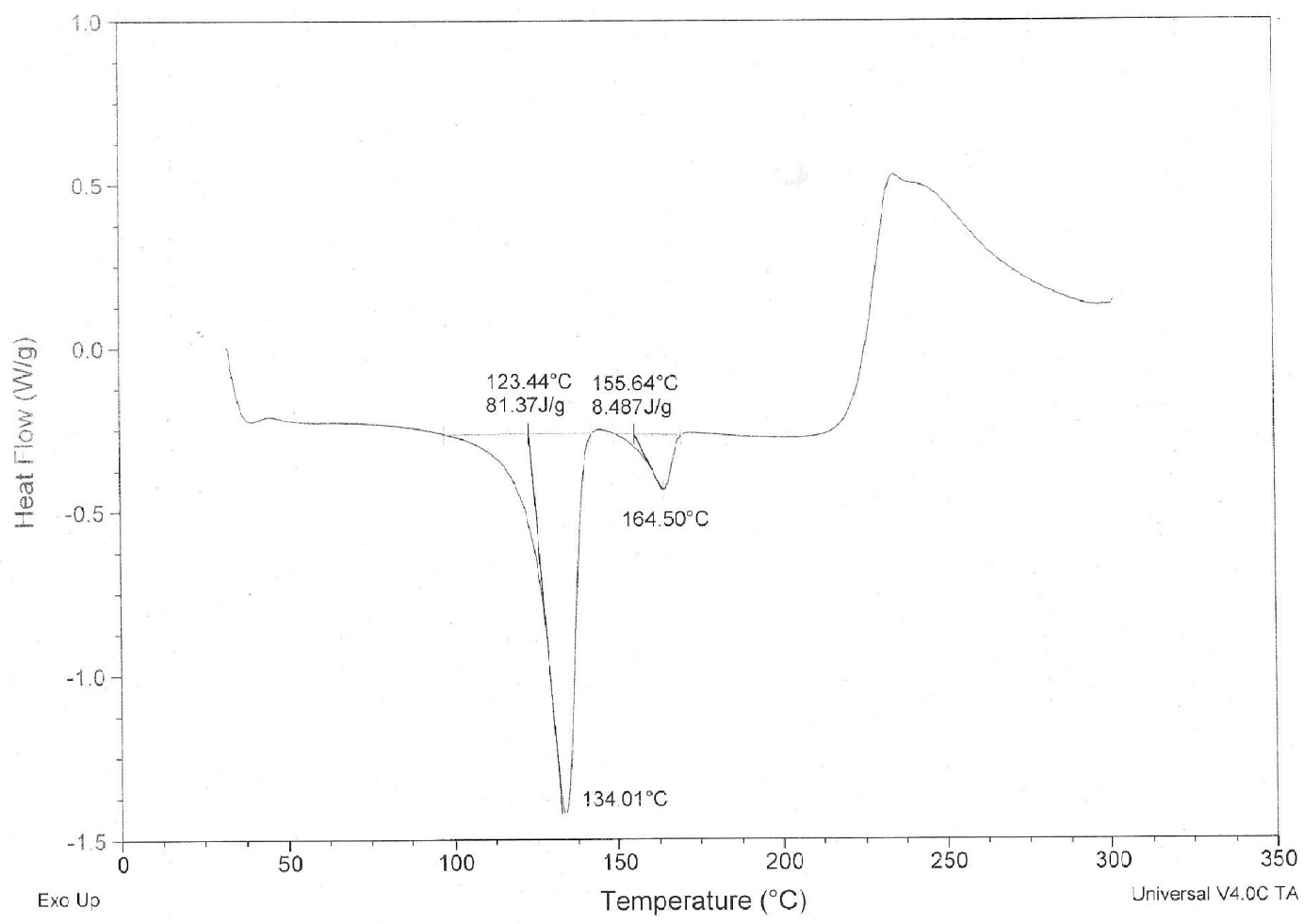
- [15] Lee NI, Jang J. Composites, Vol. 30, No. 4, pag 822. (1999).
- [16] Bush SF, Tonkin JD. Antec Technical Paper. Vol. 53, pag 3081-3086. (1997).
- [17] Giannelis, EP. Adv. Mater. Vol. 8, No. 1, pag 29. (1996).
- [18] Vaia RA, Ishii H, Giannelis, EP. Chem. Mater. Vol. 12, No.5, pag1694. (1993).
- [19] Vaia RA, Giannelis, EP. Macromolecules. Vol. 22, No. 25, pag 800. (1997).
- [20] Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M. J. Appl. Polym. Sci. Vol. 49, No. 7, pag 1259. (1993).
- [21] H. M. Laun, Colloid Polym. Sci. Vol. 262, No. 4, pag 257. (1984).
- [22] Tadmor, Gogos, Principles of Polymer Processing, 2nd ed. Cap. 11 pag 635-668, Wiley-Interscience, USA. (2006).
- [23] X. C. Wang, C. Lee, Marine Chemistry, Vol. 44 No. 1, pag 1-23. (1993).
- [24] E. Cevada, Estudio del efecto de nanopartículas de arcilla en compuestos a base de polipropileno. UNAM. (2010)
- [25]A. Fudala, I. Palinko, J. Molecular Structure, Vol. 482-483, No. 25, pag 33-37.(1999).

Fig. A1.1 Termograma para la muestra 1.

Sample: ASAR MUESTRA 1A N2 DSC
Size: 7.0000 mg
Method: Ramp

DSC

File: ...ASAR_MUESTRA 1A_N2_DSC(20
Operator: E. FREGOSO
Run Date: 20-Apr-2010 13:33
Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Termogramas.

Anexo I

Fig. A1.2 Termograma para la muestra 9.

Sample: ASAR MUESTRA 5 N2 DSC
Size: 10.8000 mg
Method: Ramp

DSC

File: ...ASAR_MUESTRA 5_N2_DSC(20-C
Operator: E. FREGOSO
Run Date: 20-Apr-2010 12:24
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

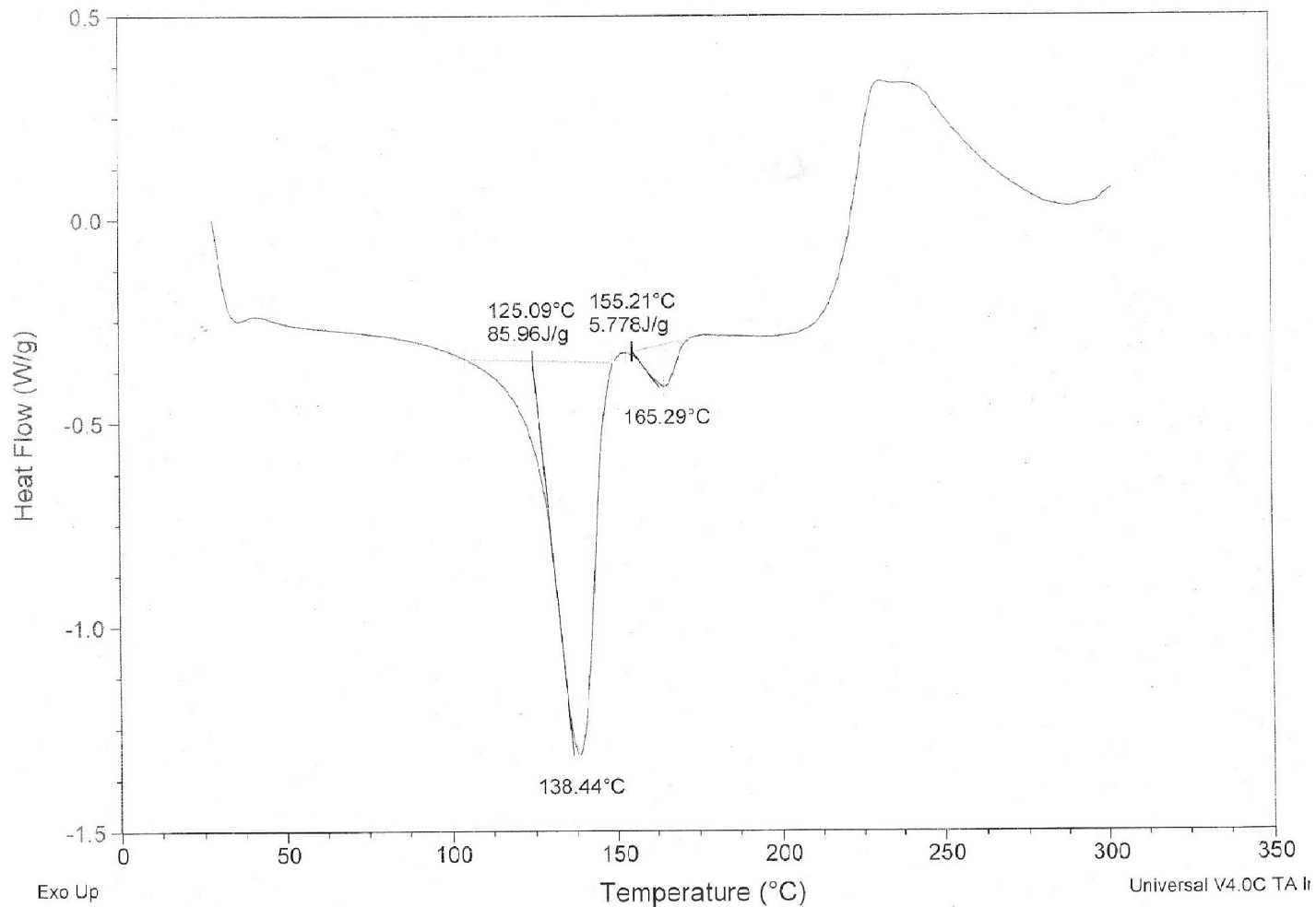


Fig. A1.3 Termograma para la muestra 14.

Sample: ASAR MUESTRA 13 N2 DSC
Size: 8.0000 mg
Method: Ramp

DSC

File: ...ASAR_MUESTRA 13_N2_DSC(20-04
Operator: E. FREGOSO
Run Date: 20-Apr-2010 10:50
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

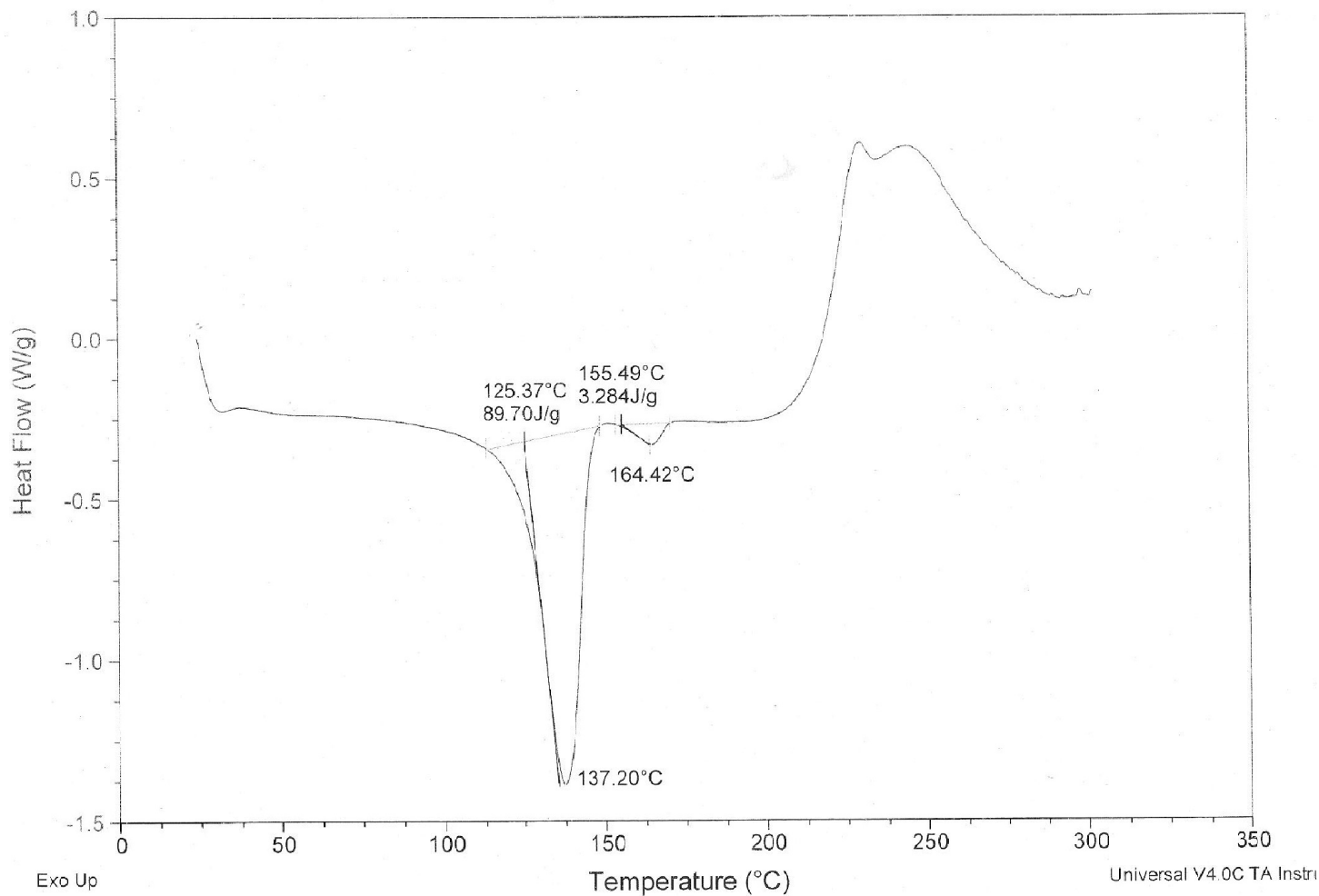


Fig. A1.4 Termograma para la muestra 15.

Sample: ASAR MUESTRA 14 N2 DSC
Size: 13.0000 mg
Method: Ramp

DSC

File: ...ASAR_MUESTRA 14_N2_DSC(19-
Operator: E. FREGOSO
Run Date: 19-Apr-2010 12:49
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

