



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

UNIDAD ACADÉMICA PROFESIONAL TIANGUISTENCO

***“CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS PEAD PARA
EL ALIGERAMIENTO DE BOTELLAS DE PEAD”***

TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO EN PLÁSTICOS

P R E S E N T A

MARÍA DEL PILAR PÉREZ SANTANA

DIRECTOR: DRA. ANA LILIA FLORES VÁZQUEZ

TIANGUISTENCO, MÉXICO; DICIEMBRE 2014



UAEM Universidad Autónoma
del Estado de México

Unidad Académica Profesional Tianguistenco

El comité revisor designado por la Subdirección Académica de la Unidad Académica Profesional Tianguistenco de la Universidad Autónoma del Estado de México, aprobó la tesis: **CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS PEAD PARA EL ALIGERAMIENTO DE BOTELLAS PEAD** y autorizo la impresión de la misma del C. **MARÍA DEL PILAR PÉREZ SANTANA** el día **26 de noviembre de 2014**.

ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO
"2014, 70 Aniversario de la Autonomía ICLA-UAEM"

Revisor
M. en Ing. Raymundo Medina
Negrete

Revisor
Dr. Orlando Soriano Vargas

Asesor
Dra. Ana Lilia Flores Vázquez

M. en I. Gloria Ortega Santillán
Subdirectora Académica de
la UAP Tianguistenco
Vo.Bo.



www.uaemex.mx

Paraje el Tejocote, San Pedro Tlaltizapan, Tianguistenco Estado de México
CP. 52640
Teléfono (722) 4810800

Las personas más felices no
siempre tienen lo mejor de todo.

Solo sacan lo mejor de todo
lo que encuentran en su camino.

La felicidad espera
por aquellos que lloran,
aquellos que han sido lastimados,
aquellos que buscan,
aquellos que tratan.

Madre Teresa de Calcuta

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quisiera mostrar mi más sincero agradecimiento al Dr. Ranganath Shastri por la confianza que depositó en mi al ofrecerme la posibilidad de trabajar con él, por todo su tiempo, dedicación, ayuda, sus consejos, sus regaños y sus explicaciones, su “paciencia” y porque además de ser mi director de tesis externo, ha sido un gran maestro y un amigo.

Del mismo modo quisiera agradecer a Dr. Ana Lilia por ser mi asesora académica en la tesis y por toda la ayuda que me ha prestado para guiarme, por sus comentarios científicos y por todo su ánimo.

También quisiera mostrar mi agradecimiento a Ing. Italo Martínez, un compañero de trabajo y un amigo, por los buenos momentos compartidos, las enseñanzas y por sus palabras en algunos momentos inadecuadas pero que me hacían ver la realidad.

A las instalaciones de Graham Packaging México, planta Tlalnepantla, por hacer uso del laboratorio de calidad, así como las instalaciones de piso. Gracias a la Ing. Norma Morales, Ing. Josué Miranda por brindarme su apoyo, a mis compañeras de calidad Ángeles (pequeñita), Ángeles (grande), Lucia, Cristina y Maguito, por todas sus enseñanzas.

Al Instituto Tecnológico de Toluca, ya que ellos elaboraron las pruebas de reología capilar y microscopia electrónica de barrido.

Por último pero el más importante a la UAEM UAP-Tianguistenco por prestarme sus instalaciones, al Ing. Raymundo Medina Negrete por enseñarme a no darme por vencida.

A mis amigos Marco Trigos por todas sus travesuras y enseñanzas, Ana Isabel por su paciencia, Elenita gracias por tu amistad eres un ejemplo de sencillez y de una persona muy trabajadora, Sarita y Chuy siempre inseparables, gracias por estar conmigo, Sergio gracias por enseñarme a luchar y no darme por vencida.

A mi compañera Gabriela Ferrera, por apoyarme en la preparación de los nanocompuestos.

DEDICATORIAS

A mi papá Félix Pérez por su fe, confianza que siempre me brindo, por cuidarme siempre y todos los consejos brindados. ¡Te amo papi!

A mi mamá Mercedes Santana que con tus oraciones y sabios consejos me has guiado siempre hacia adelante. Mamá gracias, te amo mucho.

A mis hermanos que durante mis estudios me brindaron apoyo a recordare siempre como ejemplo de lucha y superación. Gracias por hacerme reír en los momentos más difíciles de la tesis y ayudarme a no caer en la desesperación.

¡Los amo!

Dennis por tú paciencia durante todo este tiempo, por tus consejos, regaños y por acompañarme en los momentos más difíciles de mi vida. Te amo.

Y por último pero el más importante a Dios por permitirme llegar a la meta deseada, por darme otra oportunidad de vivir.

CONTENIDO

RESUMEN.....	2
INTRODUCCIÓN.....	4
BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS CAPÍTULOS.....	6
ABREVIACIONES	7
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	9
1.1 ANTECEDENTES.....	9
1.2 POLIETILENO	12
1.2.1 Estructura química.....	12
1.2.2 Estructura física	13
1.2.3 Permeabilidad	14
1.2.4 Solubilidad	15
1.2.5 Usos y Aplicaciones	15
1.3 NANOARCILLAS	16
1.3.1 Montmorillonita.....	16
1.3.2 Halloysita	17
1.3.3 Caolinita	17
1.3.4 Morfologías de la nanoarcilla	18
1.4 NANOCOMPUESTOS POLÍMERO/ARCILLA	19
1.3.1 Productos Comerciales.....	20
CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	23
2.1 DESARROLLO DE NANOCOMPUESTOS.....	23
2.2 MATERIALES UTILIZADOS.....	25
2.2.1 Matrices Poliméricas	25
2.2.2 Polietileno de Alta Densidad	25
2.2.3 Polietileno fusionado con anhídrido maleico (PEMA) como compatibilizante.....	26
2.3 OBTENCIÓN DE NANOCOMPUESTOS	26
2.3.1 Mezclado.....	26
2.3.2 Extrusión de nanocompuestos PEAD.....	27
2.3.3 Moldeo por Inyección de Probetas.....	32

CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS.....	39
3.1 CARACTERIZACIÓN DE PELLETS	40
3.1.1 Análisis Reológico	40
3.1.2 Viscosímetro/Reómetro Capilar	41
3.1.3 Índice de Fluidez.....	43
3.2 CARACTERIZACIÓN DE PROBETAS	45
3.2.1 Moldeo de probetas.....	45
3.2.2 Acondicionamiento de probetas	46
3.3 Resistencia a la tensión	46
3.3.1 Comportamiento Mecánico	46
3.3.2 Ensayos Esfuerzo- Deformación	47
3.4 Propiedades de Impacto	50
3.5 Análisis Morfológico.....	52
3.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	52
CAPÍTULO 4. ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS.....	56
4.1 ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN PRUEBAS A PELLETS.....	56
4.1.1 Reología Capilar	56
4.1.2 Índice de Fluidez.....	60
4.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	62
4.2 ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN PRUEBAS A PROBETAS	65
4.2.1 Resistencia a la tensión	65
4.2.2 Resistencia al impacto por caída libre	71
4.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	76
CONCLUSIONES.....	82
REFERENCIAS	84

RESUMEN

El objetivo principal de esta Tesis es desarrollar nanocompuestos de PEAD mediante el proceso de extrusión, posteriormente caracterizar con la realización de pruebas mecánicas y reológicas. Para encontrar la formulación óptima y fabricar envases plásticos más ligeros. De esta manera no se limita el uso en el sector de envase. Para ello se han empleado diferentes nanoarcillas como son: Halloysita y Montmorillonita.

La investigación llevada a cabo se ha dividido en diferentes fases con el objetivo de evaluar la influencia del tipo de arcilla, la primera fase se encarga del mezclado de PEAD, nanoaditivo y compatibilizante, para saber la interacción compatibilizante-arcilla. Posteriormente analizar, estudiar el efecto del método utilizado para añadir la arcilla, como es la adición directa en forma de polvo y masterbatch. La influencia del equipo de mezclado utilizado como es la extrusora de doble husillo, sobre el grado de mejora en las propiedades finales del material con un bajo contenido de arcilla.

Se llevó a cabo la caracterización de los nanocompuestos mediante diferentes pruebas:

- Reológicas: Reología Capilar, los nanocompuestos presentan buena estabilidad térmica y una mayor resistencia en fundido. También se presentaron valores de índice de fluidez bajos, lo que indica que la viscosidad aumenta.
- Mecánicas: Resistencia a la tensión nos indicó que las mejores mezclas para escalamiento a nivel industrial son MPEAD-O-5-M-4 y MPEAD-F-5-M-4, estas mezclas superan los valores de control. Ambas mezclas utilizan la misma matriz polimérica (PEAD remolido), mismo porcentaje y tipo de arcilla O. La única diferencia es el compatibilizante empleado.

Resistencia al impacto por caída libre se tomaron en cuenta parámetros como Deformación en penetración, Fuerza de Penetración y tipo de fractura. Un nanocompuesto en la aplicación de botellas con valor alto de deformación en penetración mostrará mayor resistencia si se aplica un esfuerzo o carga sobre él.

- Ópticas: Microscopía Electrónica de Barrido, los nanocompuestos se dispersaron uniformemente en la matriz de PEAD. En las micrografías obtenidas se observa la ausencia de aglomeraciones.

El nanocompuesto que presentó valores altos en las pruebas mecánicas fue el tipo M, el tipo de compatibilizante el de suma importancia, debido a que de este depende si existe afinidad en la matriz polimérica y el nanocompuesto, para el desarrollo del presente trabajo se utilizaron dos compatibilizantes.

El objetivo de la tesis ha sido el desarrollar nanocompuestos de PEAD mediante el uso de diferentes arcillas. A pesar de la dificultad que presentan las arcillas para su incorporación y dispersión, se obtuvo una ruta mediante la cual es posible conseguir un balance óptimo entre la morfología, las propiedades y el costo final del producto.

INTRODUCCIÓN

El polietileno (PE) es un polímero resultado de la polimerización del etileno, se distinguen dos tipos de polietileno, de baja densidad y de alta densidad. Debido a las buenas propiedades físicas y químicas que posee (facilidad de procesado, resistencia térmica, resistencia química, baja barrera al agua, bajo costo, resistencia mecánica) hacen que este plástico presente gran variedad de aplicaciones como perfiles para construcción, envase y embalaje de alimentos, envases industriales, película, bolsas, tuberías, usos agrícolas, componentes electrónicos, cableado, piezas de automóviles, entre otros.

En la actualidad ha crecido el interés por mejorar las propiedades del polietileno, comúnmente se adicionan aditivos como talcos, cargas, retardantes de flama, hasta llegar a la adición de nanoaditivos, para el caso del PEAD [1-3]. Uno de los problemas al usar cargas de tamaño micrométrico radica en la necesidad de utilizar un elevado porcentaje de carga (por encima del 30%) para obtener un alto incremento en las propiedades mecánicas como son Modulo de Elasticidad y Resistencia a la Tensión, pero al mismo tiempo se corre el riesgo de disminuir la tenacidad y la ductilidad. La incorporación de pequeñas cantidades de nanoaditivo dispersas en la matriz polimérica incrementa de manera significativa las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera. Dependiendo de la aplicación del polietileno y de las características que se desean mejorar o agregar a la matriz polimérica, se elige la nanoaditivo que conformará la mezcla.

La arcilla es el nanoaditivo más utilizado para formar compuestos, debido a su aspecto laminar, facilidad que presenta para ser modificada por su mecanismo de unión entre las láminas, disponibilidad y bajo costo. Son hidrófilos, por lo que requieren modificación química [4]. Este nanoaditivo es bueno como reforzante y retardante natural. Presenta otras características como coeficiente lineal de expansión térmica, temperatura de deformación bajo carga y propiedad de barrera [5].

Otras arcillas, consisten en tubos huecos, son de origen natural, el tamaño de partícula es fino y presenta buena dispersión en la matriz polimérica, posee un radio elevado por

lo tanto el módulo de elasticidad y la resistencia a la tensión se elevan a diferencia de los materiales de relleno tradicional. La adición de este tipo de arcilla mejora la resistencia al impacto y a la elongación a la rotura.

Las primeras publicaciones de nanocompuestos fueron de la autoría del grupo Toyota, los compuestos estaban basados en matrices poliméricas, como el Nylon [6]. La correcta formulación de un nanocompuesto requiere de arcillas con tamaño nanométrico, una matriz polimérica y la incorporación de un agente compatibilizante (que mejore la afinidad de polímero). Mediante el uso de nanocompuestos, se reduce peso en el producto final, se incrementa la resistencia al impacto comparado con los compuestos tradicionales y se mejora la estabilidad dimensional (debido a una reducción del coeficiente de expansión térmica) [7].

La introducción de nanoaditivos, se plantea como una ruta interesante, consiste en generar nuevos materiales plásticos que permitan disminuir la cantidad de materia prima empleada en la manufactura de envases, disminuyendo la energía utilizada en el proceso de fabricación y costos de producción, estas características se pueden lograr con la incorporación de nanoarcillas a la matriz polimérica. También se mejoran las propiedades físicas y químicas del producto final.

El presente trabajo busca generar nanocompuestos para elaborar envases plásticos de PEAD, utilizando al PEAD como matriz polimérica e incorporando diferentes tipos de nanoarcillas y compatibilizantes en diferentes porcentajes, obteniendo 20 formulaciones. Al mismo tiempo que se mejoran las propiedades físicas, químicas y reológicas de los mismos. Con el objetivo de caracterizar los diferentes nanocompuestos se realizaron diferentes pruebas mecánicas, reológicas y ópticas, para encontrar la formulación óptima y fabricar envases plásticos más ligeros. Mediante el análisis de resultados, se determinaron cuáles son las mejores formulaciones para poder implementarlo a nivel industrial en futuro.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS CAPÍTULOS

El primer capítulo estará enfocado a la recopilación de datos bibliográficos. Se mencionaran conceptos básicos acerca del Polietileno, como sus propiedades químicas, físicas y mecánicas; así como sus usos y aplicaciones. Se darán las definiciones y aplicaciones de las nanoarcillas y compatibilizante. Se explicara la metodología para el desarrollo de un nanocompuesto.

El segundo capítulo está dedicado a explicar la forma en cómo se elaboraran los nanocompuestos comenzando por la mezcla de cada formulación hasta llegar a la elaboración de envases plásticos a nivel de laboratorio.

El tercer capítulo estará enfocado a la caracterización de los pellets obtenidos por extrusión. Se realizaron pruebas, como: reología capilar, índice de fluidez. Se moldearon y acondicionaron las probetas. Posteriormente se realizaron un ensayo mecánico de las probetas, con pruebas de tensión y resistencia al impacto por caída libre.

El cuarto capítulo se realizó un análisis de los resultados obtenidos en las pruebas ya mencionadas, con el fin de establecer los parámetros de operación para la muestra óptima y escalar a nivel planta.

Finalmente se presentan las conclusiones del trabajo.

ABREVIACIONES

PE: Polietileno

PEAD: Polietileno de Alta Densidad

PEBD: Polietileno de Baja Densidad

PELBD: Polietileno Lineal de Baja Densidad

Mton: Millones de Toneladas

UHMWPE: Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular

HMWPE: Polietileno de Alto Peso Molecular

HDPE: Polietileno de Alta Densidad

HDXLPE: Polietileno de Alta Densidad reticulado

PEX o XLPE: Polietileno Reticulado

MDPE: Polietileno de Media Densidad

LLDPE: Polietileno Lineal de Baja Densidad

LDPE: Polietileno de Baja Densidad

PA6: Poliamida 6- Nylon

PET: Tereftalato de polietileno

PMMA: Polimetilmetacrilato

PS: Poliestireno

TPO: Poliolefinas Termoplásticas

EVA: Etilenvinilacetato

SEM: Microscopía Electrónica de Barrido

EDS: Detector de Energía Dispersiva



CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1 ANTECEDENTES

La materia prima para la fabricación del polietileno es el etileno [$\text{CH}_2=\text{CH}_2$], este se obtiene de materiales como son petróleo (crudo), gas natural, carbón y caña de azúcar; es uno de los hidrocarburos más sencillos y el más utilizado en la industria petroquímica. Sirve para producir una gran cantidad de productos finales como plásticos, fibras, elastómeros, solventes, recubrimientos plastificantes y anticongelantes. Mundialmente la capacidad de producción de etileno suma 154 millones de toneladas (Mton). El consumo mundial del polietileno suma aproximadamente 28 % del total de los plásticos, como se muestra en la imagen 1.1 [8].



Imagen 1.1. Consumo mundial de Plásticos en 2013. Tomado de [8]

En la actualidad, la región con la mayor capacidad instalada para producir etileno es Asia (32%), seguida de Norteamérica (23%), África y Medio Oriente (21%), Europa (20%) y Sudamérica (4%) [8]. El polietileno es la resina más consumida en el mercado doméstico de México, aunque no la de mayor crecimiento en los últimos años, debido a un escaso desarrollo de nuevas investigaciones para el mejoramiento de la productos, procesos y tecnologías para la transformación del mismo.

El precio del etileno se define en base a su origen. Existen dos orígenes que son el petróleo y gas, pero entre ellos hay una elevada diferencia económica. El etileno que se obtiene a partir de gas natural es más barato que el que se obtiene de las naftas que provienen del petróleo.

La demanda del PE en México depende del consumo en los hogares, es decir a más consumo de bienes no durables, más consumo en PE. Se importaron 314 Mton de PE en el 2012 y equivalen al 18% del consumo aparente en ese año. En el 2012 éstas importaciones apenas llegaban a 54 Mton (4.4% de PE). La producción nacional en el 2012 disminuyó 4.8% (10.4 Mton), debido a que la mayoría de las plantas, obtienen el etileno a partir de naftas, lo que forzó a reducir los niveles operacionales durante este año ante los elevados precios del crudo y la caída del precio del PE en el mercado doméstico.

El Polietileno de Alta Densidad (PEAD), representa el 46% de la capacidad global, de los demás PE's y para el 2015 se espera llegar el 45%. De acuerdo con algunos datos publicados en el 2012, la demanda global de los distintos tipos de PE fue de 79 Mton. Para el 2013 se estimó 81.5 Mton y en el 2018 llegará a las 102.9 Mton. Si se toma en cuenta que el total de consumo mundial de plásticos en 2013 fue de 210 Mton, el PE representa el 28% [8].

Actualmente los mercados sobre el consumo de PE han cambiado drásticamente. Las bolsas se volvieron el blanco favorito de legisladores y autoridades ambientales debido al consumo que se tiene, ya que ocupa el 53% del PE que se produce en México [8]. Las bolsas no son el único producto con riesgos de regulación; en segundo lugar se encuentran los envases plásticos rígidos, moldeados por soplado, los cuales ocupan alrededor del 21% de la producción nacional. Donde las botellas y contenedores de PEAD, son utilizadas para leche, jugo, refresco, aceite para autos y detergentes. El tercer lugar lo ocupa la inyección de piezas de PE, abarca productos para el hogar, juguetes y algunas tapas. Las tuberías y perfiles son otro pequeño segmento del consumo de PE, que se obtienen por el proceso de extrusión, como se muestra en la imagen 1.2.

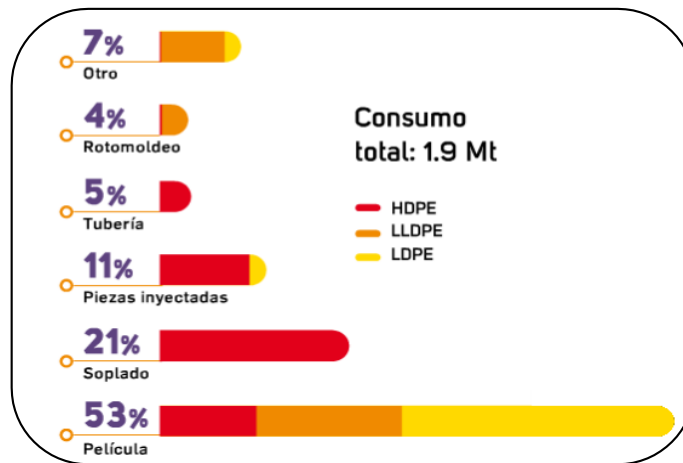


Imagen 1.2 Segmentación por tipo de producto de PE en México 2013 Tomado de [8]

El mercado de los envases ocupa alrededor del 49% del consumo de PE en México, algunas aplicaciones son envases para comida, productos de limpieza y detergentes. Pueden también ser ocupados como contenedores de consumo en el que guardan productos como fármacos, leche, jugos y cosméticos [8]. El sector de la construcción ocupa el 11% en el consumo de PEAD, sus aplicaciones se encuentran en tubería, como se muestra en la imagen 1.3.

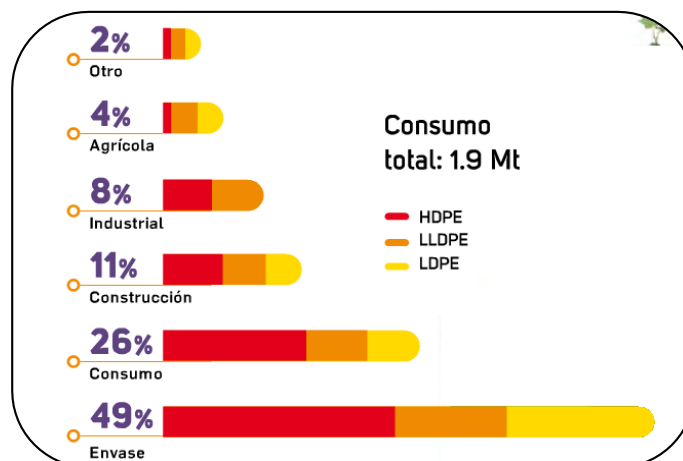


Imagen 1.3 Segmentación por mercado de PE en México 2013. Tomado de [8]

El ritmo de vida de la sociedad actual y las actividades cotidianas, demandan un sector que proporcione productos alimenticios envasados de calidad y de manera rápida. Estos envases generalmente necesitan ser fácilmente transportables y desechables. Por lo

tanto, la tendencia actual es el diseñar envases que sean más ligeros, pero a la vez sean resistentes al impacto y al ataque químicos con la incorporación de nanocompuestos PEAD en la aplicación de botellas plásticas rígidas.

1.2 POLIETILENO




1.2.1 Estructura química

El polietileno (PE) es un polímero resultado de la polimerización del etileno $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, pertenece a la familia de las poliolefinas. Se representa con la unidad repetitiva $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$, es uno de los plásticos más baratos y comunes. Dependiendo de las condiciones de polimerización se obtiene polietileno con diferentes ramificaciones, diferente densidad y cristalinidad. Se distingue: Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), Polietileno de alto peso molecular (HMWPE), Polietileno de alta densidad (HDPE), Polietileno de alta densidad reticulado (HDXLPE), Polietileno reticulado (PEX o XLPE), Polietileno de media densidad (MDPE), Polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), Polietileno de baja densidad (LDPE) [9]. La condición ramificada de la cadena del polímero influye en las propiedades físicas, estas propiedades hacen referencia a los pesos moleculares de cada polietileno, como se muestra en la tabla 1.1.

El polietileno lineal de baja densidad (PELBD) se define por un intervalo de densidad de $0.915-0.925 \text{ g/cm}^3$, se produce normalmente con pesos moleculares en el rango de 200.000 a 500.000 g/mol, pero puede ser mayor aún. Es un polímero sustancialmente lineal con un número significativo de ramas cortas.

El polietileno de baja densidad (PEBD) se define por un intervalo de densidad de $0.910-0.940 \text{ g/cm}^3$. El PEBD tiene un alto grado de ramificaciones en la cadena polimérica. El polietileno de alta densidad (PEAD), se define por un intervalo de densidad de $0.93-0.97 \text{ g/cm}^3$, no posee ramificaciones o posee algunas cadenas muy cortas, esto hace que las cadenas poliméricas puedan aproximarse mejor y formar más cristales, como se muestra en la tabla 1.1 [9].

Tabla 1.1 Propiedades del PE según su grado de ramificación

	Estructura molecular	Grado de ramificación	Cristalinidad (%)	Densidad (g/cm ³)	Resistencia	Elongación
PELBD		Media. 15-30 ramificaciones de cadenas cortas	55-65	0.915- 0.925	Media	Media
PEBD		Alto. 20-40 ramificaciones de cadenas cortas y largas	40-55	0.910- 0.949	Baja	Alta
PEAD		Baja. 1-10 ramificaciones de cadenas cortas	70-75	0.930- 0.970	Alta	Baja

1.2.2 Estructura física

Como se muestra en la tabla 1.1, una característica física es el porcentaje de cristalinidad. Un polietileno no ramificado tiene una elevada cristalinidad y por lo tanto un alto punto de fusión (PEAD). Un polietileno con una estructura parcialmente cristalina muestra un estado amorfo fundido a medida que aumenta la temperatura (PELBD). Del mismo modo al aumentar la ramificación de la cadena, disminuye la densidad del polietileno y por lo tanto el grado de cristalinidad (PEBD). Propiedades como la dureza, el punto de reblandecimiento, el módulo de Young y la fluencia, están ligadas por la cristalinidad y el grado de ramificación, debido a la estructura molecular [10].

- **Propiedades físicas**

Dependiendo al uso y/o tipo de aplicación del polietileno, se elige la forma de procesamiento, por ejemplo en la extrusión el polietileno fluye a través de un orificio, en donde hay una orientación de las moléculas [10]. Esta orientación se debe a la longitud

de la cadena y el grado de ramificación. En el caso del PEAD, debido a su bajo nivel de ramificación tiene una elevada densidad, en comparación a los PEBD y PELBD.

- **Propiedades Mecánicas**

Las propiedades mecánicas de los plásticos tienen una estrecha relación con la temperatura. En la tabla 1.2 se muestran algunas propiedades mecánicas y reológicas importantes del PEAD. Existen diferentes factores de tipo estructural que determinan las propiedades mecánicas como son: peso molecular, ramificaciones, cristalinidad, orientación molecular, aditivos modificadores. Además de otros factores ambientales como temperatura y presión.

Tabla 1.2. Propiedades mecánicas y reológicas del polietileno de alta densidad

Propiedades Típicas			
	Unidades		Método ASTM
	Inglesas	SI	
Densidad	-	0.955 g/cc	D 4883
Índice de Fluidez	-	0.35 g/10 min	D 1238
Resistencia a la Tracción @ Rendimiento (2 in/min)	4000 psi	27.6 MPa	D 638
Elongación @ Rotura (2 in/min)	>700%	>700%	D 638
Elasticidad del Módulo de Tensión	217,000 psi	1497 MPa	D 639
Módulo de Flexión	180,000 psi	1241 MPa	D 790
Rigidez en la Fricción	100,000psi	690 MPa	D 747
Resistencia a la Tensión	132 ft-lbf/in	277 kJ/m ³	D 1822
Resistencia al Impacto Izod con muesca	3.5 ft-lbf/in	0.19 kJ/m	D 256
Dureza (Shore D)	65	65	D 2240
Punto de reblandecimiento Vicat	268 °F	131 °C	D 1525
Temperatura de Fragilidad	<103 °F	<-75 °C	D 746
Temperatura de Deflexión @66psi	165 °F	74 °C	D 848

1.2.3 Permeabilidad

Una propiedad muy importante del PE y que favorece su uso en muchas aplicaciones como son: envasado de alimentos, recubrimiento de papel y cartón, es su reducida permeabilidad al vapor de agua. Sin embargo tiene una elevada permeabilidad a vapores

orgánicos, aromas, dióxido de carbono y oxígeno. La permeabilidad aumenta con la temperatura [10].

1.2.4 Solubilidad

A temperaturas inferiores a 60°C el PE, es poco soluble en los disolventes, pero a temperaturas más altas es fácilmente soluble a hidrocarburos e hidrocarburos halogenados. La solubilidad del PE depende del peso molecular, las variedades más solubles son las de peso molecular más bajo, dos polímeros con el mismo peso molecular, pero con diferentes grados de ramificación, el más soluble es el más ramificado. A medida que aumenta la temperatura, aumenta la cantidad y la rapidez de la absorción. Cuando el PE está en contacto con disolventes, existe absorción e hinchamiento. EL PE es insoluble en agua y sólo absorbe ésta en un grado muy limitado [10].

1.2.5 Usos y Aplicaciones

El PE es utilizado en una gran variedad de aplicaciones debido a las buenas propiedades físicas y químicas que posee, entre las que se encuentran facilidad de procesado, resistencia térmica, resistencia química, resistencia mecánica, baja permeabilidad al agua, bajo costo y capacidad de aislamiento eléctrico. Algunos usos en los que se encuentra el PE son: perfiles para construcción, envase y embalaje de alimentos, envases industriales, película, bolsas, tuberías, usos agrícolas, componentes electrónicos, cableado, piezas de automóviles, fibras, revestimientos, utensilios caseros, aparatos quirúrgicos, juguetes, entre otros.

1.3 NANOARCILLAS

Una arcilla es una roca sedimentaria en las que se encuentran varias mezclas de materiales, con diferentes proporciones de tamaño como: silicatos hidratados de aluminio, hierro y magnesio. [10]. Una nanoarcilla es un material de tamaño nanométrico, actúan como agentes de relleno a través de una matriz polimérica [11]. En este trabajo de investigación se emplearon diferentes nanoarcillas. A continuación se detallarán algunas de ellas.

1.3.1 Montmorillonita

La montmorillonita es un filosilicato laminar perteneciente al grupo de las esmectita, es la más utilizada en el desarrollo de nanocompuestos debido a la facilidad que presenta para ser modificada por su mecanismo de unión entre las láminas consecutivas. Esta nanoarcilla es buena como reforzante y retardante natural. Presenta otras características como buen coeficiente lineal de expansión térmica, alta temperatura de deformación bajo carga y buenas propiedades de barrera.

Químicamente tiene la siguiente formula: $(Al_{1.51}Fe_{0.07}Mg_{0.60})(Al_{0.28}Si_{3.72})O_{10}(OH)_2NA_{0.33}$

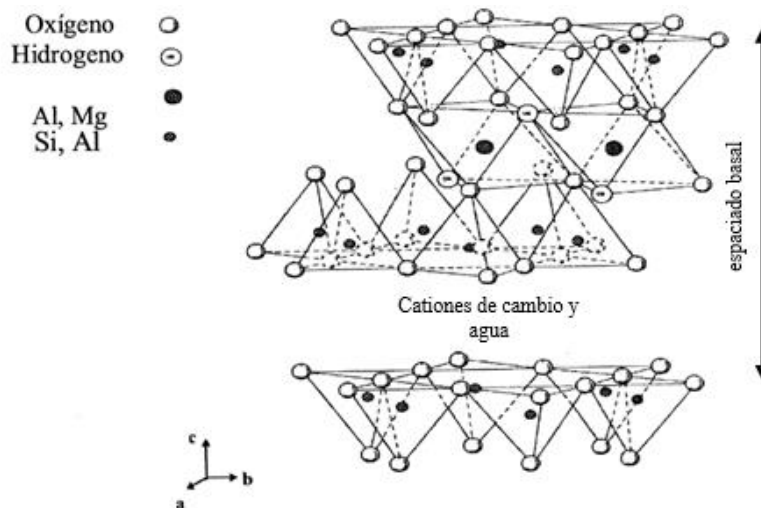


Imagen 1.4 Estructura laminar de la montmorillonita. Tomada de [10]

1.3.2 Halloysita

La Halloysita es de origen natural, es un silicato de aluminio hidratado, consiste en tubos huecos, el tamaño de partícula es fino y presenta buena dispersión en la matriz polimérica, posee un radio elevado por lo tanto el modulo y la resistencia se elevan a diferencia de los materiales de relleno tradicional. Tiene una formula química como la siguiente: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

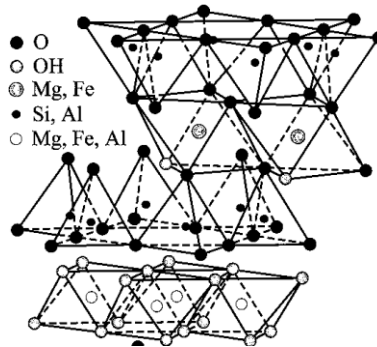


Imagen 1.5 Estructura laminar de la halloysita. Tomada de [10]

1.3.3 Caolinita

La caolinita es un filossilicato de estructura tetraédrica, cuenta con una estructura laminar electrostáticamente neutra, es hidrófila. Para ser empleada en nanocompuestos debe ser modificada químicamente para obtener un alto grado de integración de las láminas en las matriz polimérica del plástico [10]. Su fórmula química es: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

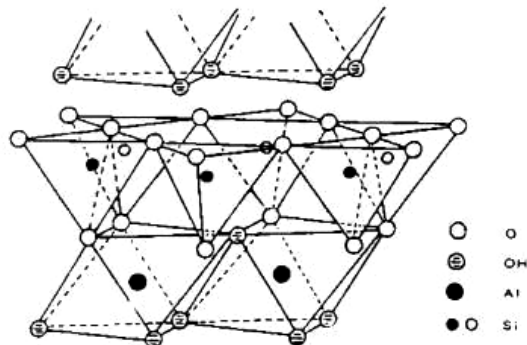


Imagen 1.6 Estructura laminar de la caolinita. Tomada de [10]

1.3.4 Morfologías de la nanoarcilla

- Morfología agregada.

Cuando las cadenas poliméricas no son capaces de romper la estructura laminar de las nanocargas, estas se intercalan entre las laminillas, se obtiene un compuesto con separación de fases. Este tipo de estructuras se caracteriza por la presencia de pequeños agregados de laminillas cuyo tamaño puede ser superior a la micra (estructura agregada). Este tipo de morfología aparece cuando la arcilla y el polímero son incompatibles. En estos casos se produce una dispersión incompleta y no uniforme de la arcilla y habrá regiones puras de polímero sin carga, por lo tanto disminuirán las propiedades. En ocasiones el tamaño final de los agregados está en el rango de los nanómetros [10].

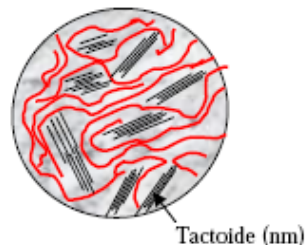


Imagen 1.7 Nanocompuesto agregado. Tomada de [10]

- Morfología intercalada

En las estructuras intercaladas una o varias cadenas poliméricas están insertadas entre las capas de la nanocarga, manteniendo la orientación paralela de la estructura lamina. En ocasiones se generan diferentes tipos de estructuras combinadas entre la agregada y la intercalada, donde las láminas se encuentran prácticamente en estado intercalado, pero se continúan observando estructuras agregadas de pequeños grupos de láminas [10].

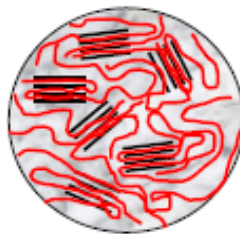


Imagen 1.8 Nanocompuesto intercalado. Tomada de [10]

- Morfología exfoliada

La estructura exfoliada se presenta cuando el polímero consigue dispersar completamente las láminas de arcilla de tal forma que no existe interacción entre las capas de silicato individuales. El estado exfoliado ideal es aquel en el que las laminillas de silicatos están homogéneamente dispersas en el seno de la matriz polimérica. Este tipo de morfología es posible cuando las cadenas poliméricas se pueden insertar en la galería interlaminar de la arcilla gracias a las interacciones favorables que se producen entre los grupos polares de la arcilla y del polímero, consiguiendo separar las laminillas de arcilla [10].



Imagen 1.9 Nanocompuesto exfoliado. Tomada de [10]

1.4 NANOCOMPUESTOS POLÍMERO/ARCILLA

Los nanocompuestos actualmente se emplean en la industria plástica, debido a las propiedades físicas que presentan. Un nanocompuesto es un compuesto que combina uno o más aditivos de escala nanométrica, con el fin de obtener mejores propiedades, regularmente son nanoarcillas, nanopartículas de metales o nanotubos de carbono, que actúan como agentes de relleno en una matriz polimérica [11].

Últimamente ha crecido el interés por mejorar las propiedades del PE con adición de filosilicatos laminares (arcillas). Con la adición de nanoarcillas se mejoran las propiedades físicas, mecánicas, térmicas y de barrera, todo con una adecuada dispersión en la matriz polimérica y con la incorporación de un agente compatibilizante que mejoren la afinidad entre el polímero y la arcilla [12].

1.3.1 Productos Comerciales

En la actualidad existen varios productos comerciales:

Nanocompuestos:

- Nanocor Inc., desarrolló Imperm® y Nanomers®, una línea de nanoarcillas de montmorillonita en forma de polvos microfinos. Se emplean principalmente en resinas de ingeniería, resinas epoxi, nylon y poliéster insaturado. Algunos productos son botellas de PET multicapas, películas y láminas [19].
- NaturaNano Inc., desarrollo Pleximer™, es un nanocompuesto de poliolefinas termoplásticas, reforzadas con nanoarcillas de halloysita [20].
- Southern Clay Products desarrolló Cloisite®, una nanoarcilla organofílica. Se emplea en aditivos, mejora la flexión y el módulo de tracción, es un buen retardante a la flama y presenta buena propiedad de barrera [18].
- Basell USA desarrolló PP basado en nanocompuestos de Cloisite®. Sus características son rigidez, menos fragilidad, ligereza, factibilidad de reciclado y mejora la resistencia a la flama [18].
- Recientemente Nanocyl lanzó NC9000, un nanotubo de PEAD [17].
- La compañía química de gas Mitsubishi ha desarrollado M9, un nanocompuesto con alta propiedad a la barrera, es utilizado para películas multicapa, botellas de jugo, cerveza y algunos contenedores [21].

Masterbatches:

- PolyOne comercializó Nanoblend™, es una familia de concentrados y compuestos para resinas poliolefinicas. Estos compuestos están basados en nanoarcillas y pueden reducir las cantidades de materiales de carga, muchas veces usados como retardantes a la flama [11].
- Nanocor Inc., desarrolló nanoMax™, una familia de concentrados con diferentes matrices poliméricas (TPO, PEAD, PEBD, PELBD, EVA) y 50 % de nanoarcilla montmorillonita modificada [19].

- Applied Minerals, Inc., lanzó Dragonite, un concentrado de PEAD o PP con nanoarcilla de halloysita [17].
- NaturaNano Inc., desarrolló Nubring™, es un nanocompuesto de PP y PA6, reforzadas con nanoarcillas de halloysita [20].
- Hyperion Catalysis ofrece Fibril, es un concentrado de PEAD y PP reforzado con nanotubos de carbono [17].



CAPÍTULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 DESARROLLO DE NANOCOMPUESTOS

El desarrollo de nanocompuestos, hoy en día es de gran interés para áreas de investigación, desarrollo tecnológico e innovación, ya que se pueden mejorar las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera de los materiales plásticos convencionales. Algunas de las propiedades que mejoran se muestran en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Diferencias entre microcompuesto y nanocompuestos [10]

Propiedad	Microcompuesto	Nanocompuesto
Módulo de Young	↑	↑↑
Tenacidad	↓	↓=
Propiedad de barrera	↓	↑↑
Resistencia al fuego	↑	↑
Transparencia	↓	↓=
Costo	↓	↓=

Los nanocompuestos a utilizar en este trabajo se desarrollaron a partir de un Diseño de Experimentos (DOE). El primer paso fue definir las variables como son: material polimérico, tipo de nanoaditivo, compatibilizante, porcentaje de nanoaditivo y compatibilizante. Y en segundo lugar definir el nivel del diseño alto o bajo, como se muestra en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Diseño de Experimentos

Variable	Nivel	Valor
Material	2	PEAD
		PEAD + remolido (80:20)
Tipo de Nanoaditivo	2	Nanoarcilla 1 (M)
		Nanoarcilla 2 (H)
% de nanoaditivo	2	1.6
		3.6
Compatibilizante	2	HDPE-g-MAH (F)
		HDPE-g-MAH (O)
% de compatibilizante	2	2.5
		5

Se realizó un multifactorial de la matriz, dando resultado a 36 formulaciones. Debido a la gran cantidad de mezclas, se recurre a un factorial parcial, es decir obtener una cantidad menor a 36. En la tabla 2.3 muestra el DOE final.

Tabla 2.3 Diseño de Experimento final (Factorial Parcial)

		Matriz		Compatibilizante		Nanoaditivo		% de nanoaditivo final
		PEAD	PEAD remolido	(F)	(O)	(H)	(M)	
1	PEAD Control	•						0.0%
2	PEAD + remolido	•	•					0.0%
3	PEAD-F-2.5-H-4	•		•		•		0.9%
4	PEAD-F-2.5-H-9	•		•		•		1.8%
5	PEAD-F-2.5-M-2	•		•			•	0.9%
6	PEAD-O-2.5-H-4	•			•	•		0.9%
7	PEAD-O-2.5-H-9	•			•	•		1.8%
8	PEAD-O-2.5-M-4	•			•		•	1.8%
9	PEAD-F-5-H-4	•		•		•		0.9%
10	PEAD-F-5-H-9	•		•		•		1.8%
11	PEAD-F-5-M-4	•		•			•	1.8%
12	PEAD-O-5-H-4	•			•	•		0.9%
13	PEAD-O-5-H-9	•			•	•		1.8%
14	PEAD-O-5-M-2	•			•		•	0.9%
15	MPEAD-F-2.5-H-9	•	•	•		•		1.8%
16	MPEAD-F-2.5-M-4	•	•	•			•	1.8%
17	MPEAD-O-2.5-H-9	•	•		•	•		1.8%
18	MPEAD-O-2.5-M-4	•	•		•		•	1.8%
19	MPEAD-F-5-H-9	•	•	•		•		1.8%
20	MPEAD-F-5-M-4	•	•	•			•	1.8%
21	MPEAD-O-5-H-9	•	•		•	•		1.8%
22	MPEAD-O-5-M-4	•	•		•		•	1.8%

2.2 MATERIALES UTILIZADOS

2.2.1 Matrices Poliméricas

En este trabajo se utilizó PEAD como matriz polimérica. Con el objetivo de elegir un compatibilizante para los nanocompuestos PEAD para que exista afinidad entre los componentes de la mezcla, debido a que la arcilla presenta un comportamiento hidrófilo debido a los grupos polares, mientras que el PE es hidrófobo debido a su estructura parafina, se utilizaron dos compatibilizantes con matrices poliolefínicas con diferentes grupos polares en su cadena principal, estas matrices están elaboradas con PE con anhídrido maleico y cada una tiene diferentes porcentajes.

2.2.2 Polietileno de Alta Densidad

El PEAD que se utilizó en este trabajo se usa principalmente para aplicaciones de moldeo por soplado, debido a que presenta facilidad de procesamiento y un buen balance de las propiedades mecánicas y químicas. La tabla 2.4 presenta algunas propiedades de este material.

Tabla 2.4 Principales propiedades del PEAD

Propiedades Típicas			
	Unidades		Método ASTM
	Inglésas	SI	
Densidad	-	0.955 g/cc	D 4883
Índice de Fluidez (190°C/2.16 kg)	-	0.35 g/10 min	D 1238
Resistencia a la Tracción			
Rendimiento (2 in/min)	4000 psi	27.6 MPa	D638
Elongación			
Rotura (2 in/min)	>700%	>700%	D638

2.2.3 Polietileno fusionado con anhídrido maleico (PEMA) como compatibilizante

Los agentes compatibilizantes son sustancias usadas para mezclar los polímeros de carácter inmiscible, actuando independientemente con cada una de las partes, están formados de dos partes, y cada una de ellas tiene la capacidad de interactuar con los polímeros presentes en la mezcla. El uso de compatibilizantes permite que la mezcla ocurra, obteniéndose homogeneidad y estabilidad de la misma, los polímeros se comportan como si fueran realmente miscibles entre sí, [22]. Los compatibilizantes que se utilizaron están basados en un polietileno de alta densidad químicamente modificado con anhídrido maleico (MA), ha sido ampliamente estudiado como compatibilizante en nanocompuestos de poliolefinas y en mezclas de polímeros. En la tabla 2.5 se muestran algunas propiedades del PEMA.

Tabla 2.5 Principales Propiedades del PEMA

Propiedades Típicas			
	Unidades		Método ASTM
	Inglesas	SI	
Densidad	-	0.922 g/cc	D 4883
Índice de Fluidez (190°C/2.16 kg)	-	6.7 g/10 min	D 1238
Temperatura de Fusión	237 °F	114 °C	D 3418
Temperatura Vicat	207 °F	97 °C	D 3418
Temperatura Máxima de Procesamiento	572 °F	300 °C	

2.3 OBTENCIÓN DE NANOCOMPUESTOS

2.3.1 Mezclado

El primer paso para desarrollar un nanocompuesto, es la mezcla de cada formulación de acuerdo al DOE final, se utilizó un mezclador vertical SVM-50 de Shini Plastics Technologies con una capacidad de 25 a 30 kg como el mostrado en la imagen 2.1. El tiempo de mezclado fue de 10 minutos. También se utilizó aceite epoxidado de soya, para que existiera mejor afinidad entre el nanoaditivo y la matriz polimérica.



Imagen 2.1 Mezclador Vertical SVM-50 de Shini Plastics

2.3.2 Extrusión de nanocompuestos PEAD

La extrusión es una de las técnicas más importantes en la industria para la transformación de plásticos. En las extrusoras el material polimérico se funde y es forzado a pasar a través de una boquilla, por medio del empuje generado por la acción giratoria de un husillo que gira concéntricamente en una cámara a temperaturas controladas. El equipo permite obtener productos con una forma o perfil determinado (películas, láminas, tubos). Asimismo, las extrusoras pueden formar parte de un sistema de procesado como el moldeo por inyección, sopleo de películas o el recubrimiento de cables.

Los nanocompuestos PEAD han sido procesados en una extrusora de doble husillo co-rotante Machinery TDS-30D como se muestra en la imagen 2.2, algunas características principales se muestran en la tabla 2.6, no se utilizaron disolventes.

Tabla 2.6 Características de la maquina extrusora de doble husillo

Modelo	TDS-30D
Diámetro del Husillo	30 mm
L/D	40:1
Razón de compresión	Las extrusoras de doble husillo no tienen razón de compresión.*1
Velocidad del Husillo	60-600 rpm
Alimentación principal del controlador	18.5 kw
Fuente	440V/ 60Hz
Fecha de fabricación	2012/07



Imagen 2.2 Extrusora de doble husillo Machinery Co-rotating Twin Screw Extruder

Todas las mezclas fueron procesadas en una extrusora de doble husillo. El calor y la fricción generados por los husillos de la extrusora facilitan el intercalado o la exfoliación de la arcilla. La dispersión adecuada del nanoaditivo en la matriz polimérica es de suma importancia para que se obtengan propiedades más adecuadas, se deben controlar parámetros de proceso como el perfil de temperaturas, la velocidad de extrusión, la

¹*La razón de compresión es la relación que existe entre los diámetros de los husillos es decir:

$$\frac{\text{Diámetro de raíz del husillo de la zona de dosificación}}{\text{Diámetro de raíz del husillo de la zona de alimentación}} = \frac{\text{Diámetro de raíz mas grande del husillo}}{\text{Diámetro de raíz mas pequeño del husillo}}$$

velocidad de alimentación del polímero, así como la configuración de los husillos de la extrusora y perfil del husillo. En caso de no ser controlados los parámetros de proceso, se obtendrán mezclas con defectos como pellets de tamaño corto o muy largo, degradación del material e inclusive una baja dispersión de la arcilla.

Dependiendo del sentido de la rotación de los husillos, estos se clasifican en: co-rotantes y contra-rotantes. En las extrusoras co-rotantes los dos husillos giran en el mismo sentido, mientras que en las contra-rotantes uno gira en el sentido opuesto al otro. Estos se pueden engranar entre sí (intermeshing o intercalamiento) o no engranar (non-intermeshing o sin intercalamiento) [10]. En este tipo de equipos el diseño de los husillos es determinante, ya que de él va a depender en gran medida la eficiencia del mezclado y, por extensión, las propiedades del producto final.

La Zona 1 pertenece a la zona de alimentación donde se lleva a cabo el transporte del material sólido. Los gránulos son comprimidos, están sujetos a fricción y esfuerzos cortantes. En esta zona empieza el calentamiento/fusión de los nanocompuestos. Las mezclas fueron extruidas con un perfil de temperaturas de 104 °C a 240 °C (Zona 2 a zona 9. Zona de fusión) a lo largo de la extrusora y 240 °C en la boquilla.

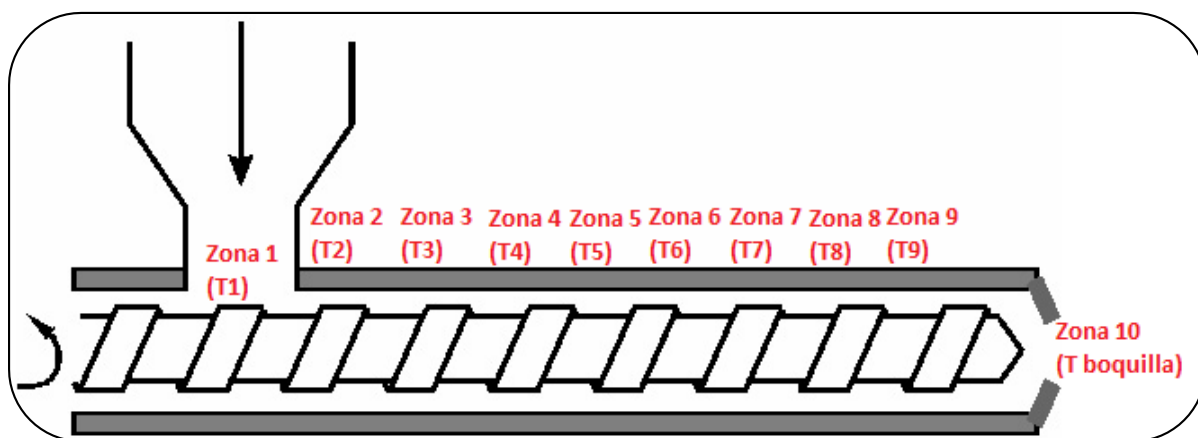


Imagen 2.3 Perfil de temperaturas a lo largo del husillo

- **Condiciones de procesamiento (Temperaturas)**

Para la extrusión de los nanocompuestos PEAD se utilizaron las siguientes temperaturas (tabla 2.7)

Tabla 2.7 Perfil de temperaturas de cada muestra de nanocompuestos PEAD

		Temperatura ³ 1 (°C)		Temperatura 2 (°C)		Temperatura 3 (°C)		Temperatura 4 (°C)		Temperatura 5 (°C)		Temperatura 6 (°C)		Temperatura 7 (°C)		Temperatura 8 (°C)		Temperatura 9 (°C)		Temperatura Boquilla (°C)		
		Real	Set Up	Real	Set Up	Real	Set Up	Real	Set Up	Real	Set Up	Real	Set Up	Real	Set Up	Real	Set Up	Real	Set Up	Real	Set Up	
1	PEAD Control ²																					
2	PEAD + remolido ²																					
3	PEAD-F-2.5-H-4	125	120	113	120	215	220	233	230	233	230	247	245	267	250	267	250	274	255	234	240	
4	PEAD-F-2.5-H-9	146	141	215	220	219	220	227	230	229	230	247	245	262	250	264	250	271	255	244	240	
5	PEAD-F-2.5-M-2	145	140	221	220	218	220	232	230	230	230	245	245	245	250	280	250	255	255	235	240	
6	PEAD-O-2.5-H-4	145	141	216	220	220	220	232	230	234	230	247	245	264	250	263	250	270	255	243	240	
7	PEAD-O-2.5-H-9	147	120	217	220	221	220	230	230	231	230	251	245	265	250	267	250	278	255	236	240	
8	PEAD-O-2.5-M-4	40 ³	40	220	190	220	220	230	230	210	230	210	245	220	250	225	250	230	255	240	240	
9	PEAD-F-5-H-4	146	140	216	220	217	220	227	230	231	230	250	245	263	250	263	250	270	255	241	240	
10	PEAD-F-5-H-9	116	120	218	220	216	220	230	230	236	230	249	245	264	250	265	250	270	255	235	240	
11	PEAD-F-5-M-4	145	141	216	220	220	220	232	230	234	230	247	245	264	250	263	250	270	255	243	240	
12	PEAD-O-5-H-4	147	120	217	220	221	220	230	230	231	230	251	245	265	250	267	250	275	255	236	240	
13	PEAD-O-5-H-9	125	120	213	220	215	220	233	230	233	230	247	245	267	250	267	250	274	255	234	240	
14	PEAD-O-5-M-2	154	120	223	220	218	220	231	230	235	230	249	245	270	250	243	250	278	255	236	240	
15	MPEAD-F-2.5-H-9	112	100	170	190	210	220	200	230	210	230	220	245	240	250	260	250	260	255	246	240	
16	MPEAD-F-2.5-M-4	112	100	103	132	209	220	217	230	258	230	264	245	281	250	265	250	254	255	257	240	
17	MPEAD-O-2.5-H-9	112	100	103	132	215	220	220	230	255	230	259	245	274	250	265	250	260	255	191	240	
18	MPEAD-O-2.5-M-4	60 ³	100	146	140	216	220	212	220	251	230	250	245	255	250	265	250	269	255	253	240	
19	MPEAD-F-5-H-9	104	100	146	140	190	220	212	220	220	230	250	245	261	250	265	250	250	255	253	240	
20	MPEAD-F-5-M-4	112	100	146	140	216	220	212	220	220	230	230	245	240	250	265	250	260	255	253	240	
21	MPEAD-O-5-H-9	112	100	103	105	190	220	210	220	220	230	230	245	240	250	240	250	260	255	270	240	
22	MPEAD-O-5-M-4	104	100	146	140	216	220	212	220	231	230	250	245	255	250	260	250	260	255	253	240	

² Para estas formulaciones no fue necesario procesar la mezcla

³ La temperatura 1 se muestra baja debido a una falla en el tablero de temperaturas

Así mismo las muestras fueron procesadas en un intervalo de 28-35 RPM y una velocidad de alimentación del polímero de 14.16 kg/h a 16.56 kg/h (tabla 2.7). La zona de dosificación pertenece a la temperatura de la boquilla, como se muestra en la imagen 2.3. El material extruido fue enfriado en un baño de agua y peletizado a diferentes RPM como se muestra en la tabla 2.8.

- **Condiciones de Procesamiento (Velocidad de extrusión)**

Tabla 2.8 Parámetros de procesamiento de cada muestra de nanocompuestos PEAD

		Carga Principal de Motor	Velocidad de Husillo	Velocidad de Peletizador	Presión
		(RPM)	(RPM)	(RPM)	MPa
1	PEAD Control				
2	PEAD + remolido				
3	PEAD-F-2.5-H-4	31.7	24.7	8.9	2.8
4	PEAD-F-2.5-H-9	29.6	24.7	8.9	2.7
5	PEAD-F-2.5-M-2	31.7	19.9	8.0	2.9
6	PEAD-O-2.5-H-4	30.1	24.7	8.8	2.9
7	PEAD-O-2.5-H-9	30.0	24.7	8.8	2.8
8	PEAD-O-2.5-M-4	31.3	19.9	8.0	2.9
9	PEAD-F-5-H-4	29.5	24.7	8.9	2.8
10	PEAD-F-5-H-9	29.0	24.7	8.0	2.7
11	PEAD-F-5-M-4	31.3	19.9	8.0	2.9
12	PEAD-O-5-H-4	28.0	24.7	8.9	2.6
13	PEAD-O-5-H-9	31.7	24.7	8.9	2.6
14	PEAD-O-5-M-2	24.7	24.7	8.7	2.8
15	MPEAD-F-2.5-H-9	31.3	19.9	8.0	2.9
16	MPEAD-F-2.5-M-4	31.3	28.4	23.3	3.1
17	MPEAD-O-2.5-H-9	31.3	19.3	23.3	3.3
18	MPEAD-O-2.5-M-4	35.1	24.1	13.3	4.9
19	MPEAD-F-5-H-9	31.3	19.9	8.0	2.9
20	MPEAD-F-5-M-4	31.3	19.9	8.0	2.9
21	MPEAD-O-5-H-9	31.3	19.9	8.0	2.9
22	MPEAD-O-5-M-4	35.1	24.1	8.3	4.9

2.3.3 Moldeo por Inyección de Probetas

Con el fin de realizar la caracterización de las propiedades mecánicas del material, fue necesario inyectar probetas de tensión e impacto. Estas probetas fueron elaboradas en una maquina inyectora Sumitomo Demag GmbH como se puede apreciar en la imagen 2.4. Se utilizó la norma D 3641 – 10a⁴ para el moldeo de las mismas. La tabla 2.9 muestra algunas características de la inyectora.

Tabla 2.9 Características de la maquina inyectora

Modelo	Systemec 100/420-430
Tipo de maquina	7363-0131
Denominación internacional	1000-430
Unidad de cierre	1000 kN
Distancia útil entre columnas	420 mm
Unidad de inyección	430
Control	CDIAS
Presión Máxima	125 bar



Imagen 2.4 Inyectora Sumito Demag GmbH Systemec 100/420-430

⁴ Método de prueba estándar para el moldeo de probetas con materiales termoplásticos moldeados por inyección y extrusión

Se inyectaron dos tipos de probetas. Para las pruebas de tensión; Probetas Universales tipo A1 (norma ISO 20753 Plastics – Test Specimens). La imagen 2.4 muestra la geometría que deben tener las probetas de tensión para que cumpla con la norma especificada, de la misma manera se muestra el molde que se utilizó para el moldeo de las probetas. La tabla 2.10 muestra las dimensiones y tolerancias que deben tener las probetas de tensión.

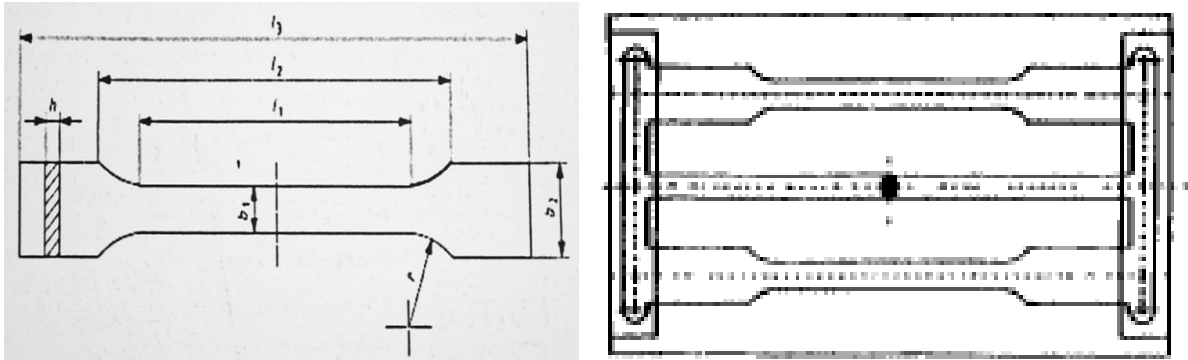


Imagen 2.5 Dimensiones y esquema del molde de la Probeta Universal tipo 1

Tabla 2.10 Dimensiones de las Probetas Universales

Dimensión (mm)		Tipo 1 Moldeo por Inyección	Tipo 2 Mecanizada
l_3	Longitud Total	>170	>150
l_2	Distancia entre las secciones paralelas del lado amplio	109.3 ± 3.2	108 ± 1.6
l_1	Longitud de la sección de lados paralelos estrechos	80 ± 2	60.0 ± 0.6
r	Radio del hombro	24 ± 1	60.0 ± 0.5
b_2	Anchura de los extremos	20.0 ± 0.2	
b_1	Ancho de sección práctica de los paralelos estrechos	10 ± 0.2	
k	Espesor preferido	4.0 ± 0.2	
	Distancia entre las abrazaderas	115 ± 1	

Para las pruebas de impacto por caída libre: se moldearon Placas cuadradas tipo D2 (norma ISO 294-3 Plastics – Injection moulding of Test Specimens Part 3: Small Plates). La imagen 2.5 muestra la geometría de la probeta de impacto por caída libre y así cumplir con la norma especificada, de la misma manera se muestra el molde que se utilizó para el moldeo de las probetas. La tabla 2.11 muestra las dimensiones que deben tener las probetas de tensión.

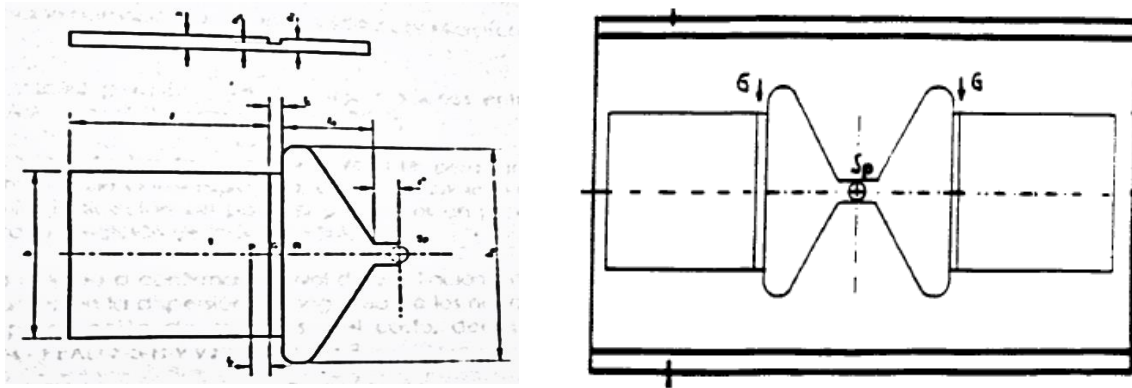


Imagen 2.6 Dimensiones y esquema del molde de la Probeta Cuadrada tipo D2

Tabla 2.11 Dimensiones de las Probetas Cuadradas tipo D2

Dimensión (mm)			
l	Longitud de la Placa		60 ± 2^1
b	Anchura de la Placa		60 ± 2^1
h	Espesor de la Placa	Moldeo Tipo 1	1.0 ± 0.1
l_G	Longitud de la Puerta		4.0 ± 0.1^2
h_G	Altura de la Puerta		$(0.75 \pm 0.05) \times h^3$
l_R	Longitud del Corredor		25 para 30^4
b_R	Anchura del Corredor en la Puerta		$\geq (b + 6)$
h_R	Profundidad del Corredor		h

Se utilizó un molde con placas intercambiables (imagen 2.7), para facilitar la inyección de las probetas y de esta manera un molde de mayor tamaño.

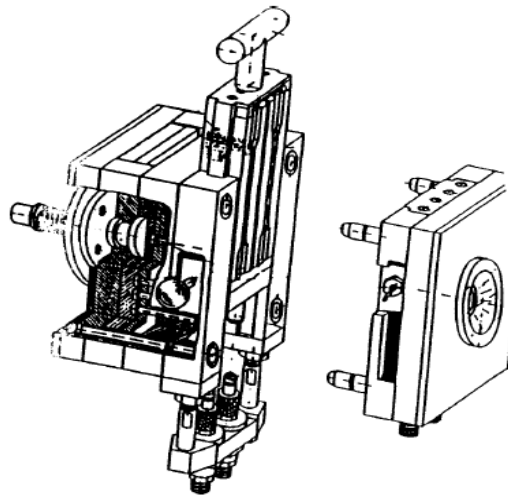


Imagen 2.7 Molde con placas intercambiables

Las condiciones de procesamiento son de suma importancia para la inyección de los nanocompuestos, como es el perfil de temperaturas a lo largo del husillo (imagen 2.7), velocidad de inyección, frecuencia de revolución del husillo (RPM), así como velocidad, presión y tiempo de inyección (tabla 2.12) parámetros que deben de ser controlados para obtener piezas inyectadas de buena calidad.

- **Condiciones de procesamiento (Inyección)**

Tabla 2.12 Parámetros de proceso de la inyección de nanocompuestos

	Enfriamiento	Post-pres	Inyección	Dosificar
Velocidad (mm/s)		100.0	100.0	450.0
Posición (mm)				42.00
Presión(bar)		700.0	900.0	80.0
Tiempo (s)	15.0	20.0		

- **Condiciones de procesamiento (Temperaturas)**

Tabla 2.13 Temperaturas de inyección de los nanocompuestos

		Temperatura ZA		Temperatura MH1		Temperatura MH2		Temperatura MH3		Temperatura DH1	
		Real	Set Up	Real	Set Up	Real	Set Up	Real	Set Up	Real	Set Up
1	PEAD Control	54	55	174	175	190	190	212	210	215	215
2	PEAD + remolido	55	55	175	175	190	190	211	210	215	215
3	PEAD-F-2.5-H-4	56	55	173	175	190	190	210	210	215	215
4	PEAD-F-2.5-H-9	54	55	176	175	190	190	211	210	215	215
5	PEAD-F-2.5-M-2	56	55	176	175	190	190	212	210	215	215
6	PEAD-O-2.5-H-4	55	55	174	175	190	190	210	210	215	215
7	PEAD-O-2.5-H-9	54	55	175	175	190	190	210	210	215	215
8	PEAD-O-2.5-M-4	53	55	173	175	190	190	210	210	215	215
9	PEAD-F-5-H-4	61	60	176	175	190	190	209	210	215	215
10	PEAD-F-5-H-9	60	60	176	175	190	190	209	210	214	215
11	PEAD-F-5-M-4	62	60	174	175	190	190	209	210	215	215
12	PEAD-O-5-H-4	60	60	175	175	190	190	209	210	215	215
13	PEAD-O-5-H-9	60	60	173	175	190	190	210	210	215	215
14	PEAD-O-5-M-2	60	60	176	175	190	190	210	210	215	215
15	MPEAD-F-2.5-H-9	59	60	175	175	190	190	210	210	215	215
16	MPEAD-F-2.5-M-4	60	60	176	175	190	190	210	210	215	215
17	MPEAD-O-2.5-H-9	71	70	176	175	190	190	210	210	215	215
18	MPEAD-O-2.5-M-4	72	70	174	175	190	190	211	210	215	215
19	MPEAD-F-5-H-9	69	70	175	175	190	190	211	210	215	215
20	MPEAD-F-5-M-4	70	70	173	175	190	190	211	210	216	215
21	MPEAD-O-5-H-9	71	70	176	175	190	190	211	210	216	215
22	MPEAD-O-5-M-4	72	70	176	175	190	190	211	210	216	215

Para el moldeo de los dos tipos de probetas, se usó un perfil de temperaturas de acuerdo a la tabla 2.13. El husillo de la maquina inyectora está dividido en diferentes zonas: Zona de Alimentación ZA, Zona de Plastificación 1 MH1, Zona de Plastificación 2 MH2, Zona de Plastificación 3 MH3, Zona de Inyección DH1, como se muestra en la imagen 2.8.

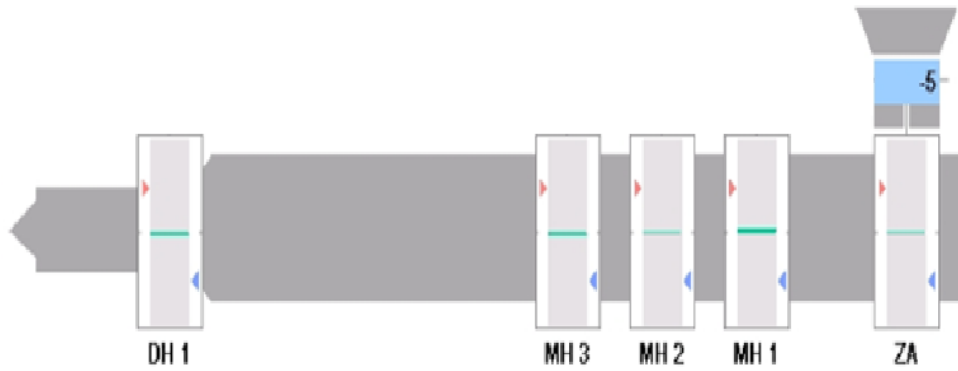


Imagen 2.8 Perfil de Temperaturas

Para las piezas inyectadas de los nanocompuestos PEAD se utilizó un molde con una temperatura de aproximadamente de 40 ± 2 °C, así como las velocidades de cierre y apertura del molde como lo muestra la tabla 2.13

- **Condiciones de procesamiento (Molde)**

Tabla 2.14 Parámetros de proceso del molde

	Cerrar	Seg. MO	Enclavar	Abrir
Velocidad (mm/s)	300.0			50.0
Posición (mm)		4.00	0.200	200.0
Presión(bar)				
Fuerza (KN)		8.00	700.0	
Tiempo (s)		5.00		



CAPÍTULO 3

CARACTERIZACIÓN DE
NANOCOMPUESTOS

CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS

Para realizar la caracterización de los nanocompuestos, se realizaron pruebas relativas a pellets y posteriormente se trabajó con las probetas. En la primera fase se realizaron pruebas de índice de fluidez, reología capilar y microscopía electrónica de barrido. Durante la segunda fase se comenzó moldeando las probetas, las cuales tuvieron que ser acondicionadas para las pruebas mecánicas como son: resistencia a la tensión y resistencia al impacto por caída libre. Finalmente se realizaron estudios de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) las cuales fueron en colaboración con el Instituto Tecnológico de Toluca (ITT), la reología capilar se realizó en la Universidad de Guadalajara. La tabla 3.1 muestra las normas ASTM e ISO utilizadas para cada uno de los casos.

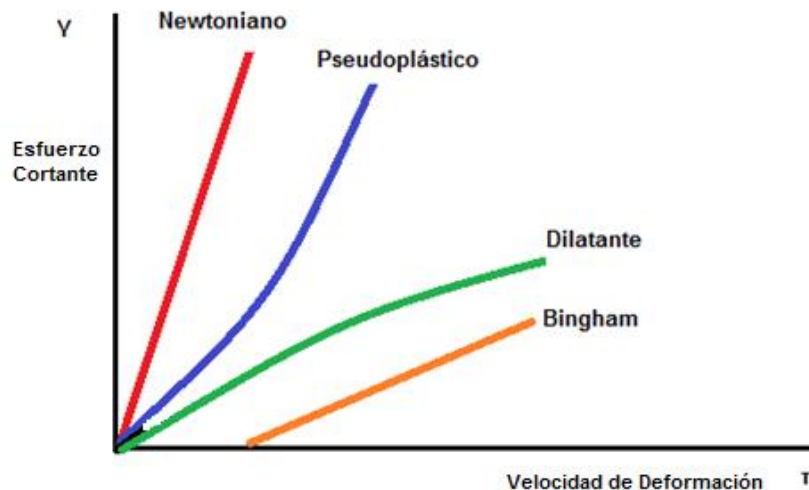
Tabla 3.1 Normas para la caracterización de los nanocompuestos

Prueba a pellets	Norma	
	ASTM	ISO
Reología capilar	D 3835 - 08	11443:2005
Índice de fluidez	D 1238-10	1133
Prueba a Probetas	Norma	
	ASTM	ISO
Moldeo de probetas	D 3641 - 10a	294-2:2004
		294 - 3:2002
		20753:2008
Acondicionamiento de probetas	D 618 - 08	291:2008
Resistencia a la tensión	D 638 - 10	527 - 2:2012
Resistencia al impacto por caída libre	D 3763 - 10	6603 -2:2000
Distribución de nanoarcilla por SEM	-	-

3.1 CARACTERIZACIÓN DE PELLETS

3.1.1 Análisis Reológico

La reología se define como la parte de la física que estudia la relación entre el esfuerzo cortante y la deformación de los materiales que son capaces de fluir [23]. La reología predice el comportamiento macroscópico del fluido bajo condiciones de procesamiento, también estudia la microestructura del fluido, es decir compara las funciones de los materiales o las propiedades reológicas. Una de las características que estudia la reología es la viscosidad de los fluidos, dependiendo del comportamiento de esta propiedad se clasifica el fluido. Existen fluidos newtonianos, no newtonianos, pseudoplásticos, dilatantes y de Bingham, para la viscosidad de los fluidos newtonianos esta es independiente del movimiento y los fluidos no newtonianos la viscosidad depende del gradiente de velocidades. En los fluidos pseudoplásticos la viscosidad disminuye al aumentar el gradiente de velocidad. En los fluidos dilatantes la viscosidad aumenta con el gradiente de velocidad y los fluidos de Bingham necesitan superar un cierto valor de esfuerzos de corte para que el sistema comience a fluir. La grafica 3.1 muestra el comportamiento de cada fluido.



Grafica 3.1 Comportamiento de los distintos tipos de fluidos

Los plásticos en estado fundido presentan comportamientos pseudoplásticos es decir disminuyen su viscosidad a altas velocidades de deformación y la fluidez del material depende de la temperatura. Este fenómeno ocurre debido a que a bajas velocidades de deformación las moléculas del plásticos están entrecruzadas, mientras que a altas velocidades de deformación las moléculas están estiradas y sin entrecruzarse, por la viscosidad del fluido.

La viscosidad de cizalla (shear viscosity) se puede calcular a partir de la relación entre el esfuerzo de cizalla (shear stress) y la velocidad de deformación bajo cizalla (shear rate), mientras que la viscosidad de elongación (extensional viscosity) puede medirse directamente a través del estiramiento uniaxial del material fundido [24]. El análisis de la reología es importante para poder comprender el procesamiento de los nanocompuestos a mayor escala.

3.1.2 Viscosímetro/Reómetro Capilar

El viscosímetro o reómetro capilar es un equipo que se utiliza para determinar las propiedades reológicas en polímeros. Está formado por un cilindro en el cual hay ubicado un capilar coaxial a una boquilla, este es rellenado por el polímero que se va calentando y fundiendo durante un cierto tiempo a una determinada temperatura, posteriormente el polímero es obligado a pasar a través de un tubo observándose una distribución de velocidades en el tubo de tipo parabólico, de forma que la porción del fluido que está en contacto con la paredes del capilar tiene una velocidad nula y la porción del fluido que se encuentra en el centro del tubo tiene una velocidad máxima, como se muestra en la imagen 3.1.



Imagen 3.1 Flujo de Poiseuille en el interior de un tubo [26]

El intervalo de esfuerzos de cizalla y de velocidades depende del reómetro utilizado, se pueden alcanzar velocidades entre 0.2 y 100000 s⁻¹. En este tipo de reómetros la viscosidad se mide a partir del flujo medio y la presión aplicada, a partir de la ecuación de Hagen-Poiseuille se calcula estos valores (ecuación 3.1):

$$\eta = \frac{\pi r^2 \Delta P t}{8VL} \dots\dots\dots (3.1)$$

Donde:

- η =Viscosidad del fluido
- ΔP = Caída de presión a lo largo del capilar
- r = Radio del Capilar
- L = Longitud del Capilar
- V = Volumen del Fluido
- t = Tiempo

La velocidad de cizalla producida en la pared del reómetro va desde $Q\pi/4r^3$ en el centro del tubo hasta 0 en las paredes del mismo, el esfuerzo de cizalla varía desde 0 en el centro del capilar hasta $r\Delta P/2L$ en la pared del mismo. Para un determinado reómetro, donde la caída de presión semejante, la ecuación 3.1 se convierte en la ecuación 3.2 [26]:

$$\eta = Kt = \nu = \frac{\eta}{\rho} = Ct \dots\dots\dots (3.2)$$

Donde K y C son constantes características del reómetro y ν es la viscosidad cinética del fluido. Los reómetros capilares son útiles para medir viscosidades de muchos fluidos, comenzando por disoluciones de polímeros hasta plásticos fundidos. La norma que se utilizó para realizar las pruebas de reología se describe en la tabla 3.2 [26].

Tabla 3.2 Resumen de las características de la norma ASTM D 3835-08

Método	ASTM D 618-08	
	Método de prueba estándar para determinar las propiedades de los materiales poliméricos por medio de un reómetro capilar	
Muestras	Tipo	Pellets
	Secado	No aplica
Equipo	Tipo de Reómetro	Reómetro Capilar
	Longitud de la boquilla	16 mm
	Diámetro de la boquilla	1 mm
	Diámetro del orificio del dado	1mm
Condiciones de Prueba	Temperatura de Prueba	190°C
		230°C
	Velocidad de cizalla	100 s-1
		5000 s-1
Tiempo de Pre calentamiento	4 min%	

3.1.3 Índice de Fluidez

El Índice de Fluidez se define como el índice de flujo, indica en gramos la cantidad de material que fluye a través de un capilar con dimensiones definidas a una cierta presión (usando una carga preestablecida) y temperatura (cercana a su punto de fusión) durante diez minutos. Este método es de uso frecuente en la industria para caracterizar un polímero fundido, además de ser un ensayo de control de calidad para los materiales termoplásticos. La tabla 3.3 muestra las condiciones de prueba:

Tabla 3.3 Resumen de las características de la norma ASTM D 1238-10

Método	ASTM D 1238-10	
	Método de prueba estándar para determinar el Índice de Fluidez de termoplásticos por extrusión en plastómetro.	
Instrumento	Plastómetro	
Muestras	Tipo	Pellets
	Secado	No aplica
	Otra preparación	No
	Procedimiento	A
Condiciones de Prueba	Número de cortes	4
	Tiempo de fundido	6 min
	Temperatura	190°C
	Carga	2.16 kg

- **Medidor de Índice de Fluidéz (Plastómetro)**

El medidor de índice de fluidéz o plastómetro de extrusión, se usa para medir la viscosidad de los polímeros fundidos y materiales viscosos. También se emplea para determinar la relación de flujo de masa MFR (g/10 min), la tasa de flujo de volumen MFV ($\text{cm}^3/10 \text{ min}$) y la densidad. La viscosidad puede ser calculada a partir del caudal volumétrico y de la pérdida de carga a lo largo del capilar. Se emplea en plásticos termofijos y termoplásticos, algunas aplicaciones van desde la fabricación de productos, industria petroquímica, centros de investigación y departamentos de control de calidad. Para la prueba de Índice se utilizó un plastómetro Kayeness, Inc de Fluidéz de los nanocompuestos (Imagen 3.1).



Imagen 3.1 Plastómetro Kayenes, Inc

3.2 CARACTERIZACIÓN DE PROBETAS

3.2.1 Moldeo de probetas

Para el moldeo de las probetas se utilizaron tres normas, primero ASTM D 3641-10a⁵, este método fue utilizado para tener control en los parámetros de proceso de las probetas. A fin de poder tener un control estricto sobre las dimensiones de las probetas utilizadas se utilizaron las normas ISO 20753⁶ e ISO 294-3⁷.

Los parámetros de proceso utilizados de la norma ASTM D 3641-10a se encuentran en la sección 2.2.3, en la tabla 3.4 se muestran las condiciones de proceso utilizadas para moldear las probetas.

Tabla 3.4 Resumen de las características de la norma ASTM D 3641-10a

Método	ASTM D 3641 - 10a	
	Método de prueba estándar para el moldeo de probetas con materiales termoplásticos moldeados por inyección y extrusión.	
Instrumento	Maquina inyectora de plásticos	
Muestras	Tipo	Probetas Universales tipo A1 Placas cuadradas tipo D2
	Secado	No aplica
	Temperatura de plástico	± 3°C
Condiciones de Prueba	Temperatura de Molde	± 3°C ≤ 40°C ± 5°C ≥ 40°C
	Presión de Inyección	± 2%
	Tiempo de Inyección	± 0.1 s
	Tiempo de Mantenimiento	± 5%

⁵ ASTM D 3641-10 a Método de prueba estándar para el moldeo de probetas con materiales termoplásticos moldeados por inyección y extrusión

⁶ Plastics – Test Specimens para las Probetas Universales tipo A1

⁷ Plastics – Injection moulding of Test Specimens Part 3: Small Plates para las Placas cuadradas tipo D2

3.2.2 Acondicionamiento de probetas

Para el acondicionamiento de las probetas se recurrió a la norma ASTM D 618-08⁸, la cual sirve para que el material esté en condiciones normales, ayuda a controlar las propiedades físicas y eléctricas. Para el acondicionamiento de las probetas se utilizó la condición 40 horas a 23°C con 50% de humedad relativa (40/23/50) la tabla 3.5 muestra las características de la norma ASTM D 618-08.

Tabla 3.5 Resumen de las características de la norma ASTM D 618-08

Método	ASTM D 618-08	
	Método de prueba estándar para el acondicionamiento de Plásticos	
Muestras	Tipo	Probetas Universales tipo A1 Placas cuadradas tipo D2
	Secado	No aplica
	Condiciones de Prueba	
	Temperatura Estándar del laboratorio	23°C (73°F) ± 2.0°C (3.6°F)
	Humedad Relativa	50%

3.3 Resistencia a la tensión

3.3.1 Comportamiento Mecánico

Existen diversos tipos de ensayos mediante los cuales se determinan propiedades mecánicas en los plásticos, por ejemplo ensayos de esfuerzo-deformación, fluencia, relajación de esfuerzos, microdurezas y resistencia al impacto. En esta tesis sólo se analizará el comportamiento mecánico de los nanocompuestos mediante ensayos de esfuerzo-deformación y resistencia al impacto.

El esfuerzo se define como la fuerza que actúa por unidad de área, sus unidades son psi (lb/in²) o Pascales (Pa). La deformación se define como el cambio en dimensión

⁸ Método de prueba estándar para el acondicionamiento de Plásticos

por unidad de longitud, es una magnitud adimensional y regularmente se expresa como pulg/pulg o cm/cm [25].

La deformación elástica se define como la deformación recuperable por completo que resulta a partir de un esfuerzo aplicado. La deformación es elástica si se aplica de forma instantánea, permanece mientras se aplica el esfuerzo y se recupera cuando se retira la fuerza. El módulo de Young o módulo de elasticidad (E) se define como la pendiente de una curva esfuerzo es el régimen lineal, sus unidades son lb/pulg² (psi) o Pascales (Pa). El modulo cortante (G) como la pendiente de la parte lineal de la curva esfuerzo cortante-deformación cortante [25].

3.3.2 Ensayos Esfuerzo- Deformación

Para la determinación del comportamiento mecánico de los materiales una de las pruebas utilizadas son los ensayos de esfuerzo-deformación, proporcionan información sobre parámetros mecánicos como rigidez, resistencia a la tracción y tenacidad. Esta prueba mide la resistencia de un material a una fuerza aplicada. A bajas deformaciones, el esfuerzo aumenta linealmente con la deformación.

Al superar el rango elástico lineal y a medida que aumenta la deformación, la pendiente de la curva tiende a disminuir hasta alcanzar un máximo que se corresponde con el punto de fluencia. En general, se asocia con el nivel de esfuerzo necesario para producir una deformación plástica. En el rango elástico el área transversal de la probeta va disminuyendo, pero después del punto de fluencia esa disminución se produce más rápida debido a la formación de cuello, el cual se manifiesta por una reducción notable de la sección transversal de la probeta en un punto específico. A partir de la formación de cuello, el valor del esfuerzo cae hasta un valor que se mantiene constante, este comportamiento se conoce como estiramiento en frío y es causado por la deformación experimentada por el material para formar el cuello. Cuando este estiramiento alcanza un límite se manifiesta un incremento del esfuerzo, debido al estiramiento del cuello hasta que se alcanza el punto de rotura [10]. La imagen 3.2 muestra las diferentes etapas de la gráfica esfuerzo-deformación, la zona.

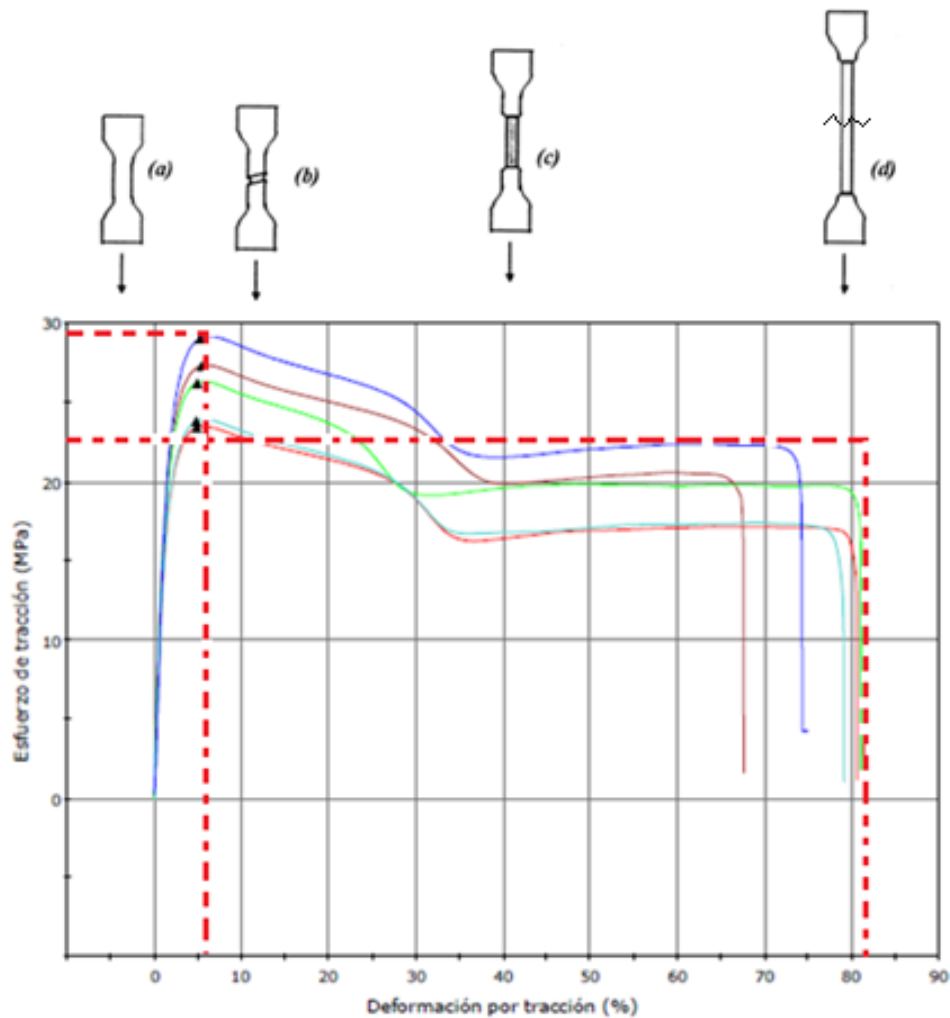


Imagen 3.2 Curva esfuerzo-deformación para un polímero con comportamiento dúctil (a) pertenece a la región elástica, zona (b) inicio formación de cuello, zona (c) estiramiento del cuello, d) estiramiento del cuello y endurecimiento por deformación

Para la determinación de la resistencia a la Tensión y Elongación se utilizó la norma ASTM D 638-10⁹, la tabla 3.6 muestra las condiciones a las que fueron sometidas las probetas para realizar la prueba. Durante el desarrollo de ensayos de esfuerzo-deformación se utilizó una máquina universal Instron 5kN (Figura 3.3).

⁹ Método de prueba estándar para las propiedades de tensión de los plásticos

Tabla 3.6 Resumen de las características de la norma ASTM D 638-10

Método	ASTM D 638 – 10 Método de prueba estándar para las propiedades de tensión de los plásticos	
Instrumento	Máquina Universal Instron, 5 KN	
Muestras	Tipo	Universal, Probetas tipo 1 A
	Espesor actual	4.00 mm
	Largo x Ancho	176 mm x 10 mm
Condiciones de prueba	Temperatura	23 °C
	Velocidad de prueba	50 mm/min
	Distancia entre mordazas	150 mm



Imagen 3.3 Máquina Universal Instron 5 kN.

3.4 Propiedades de Impacto

Para estudiar las propiedades bajo impacto de las muestras, se utilizó una máquina de impacto por dardo esférico esta utiliza una carga biaxial para simular las condiciones finales a las que estará sometido el material, las condiciones fueron las indicadas en la norma ASTM D3763 – 10¹⁰. El método consiste en dejar caer un dardo de manera perpendicular sobre la muestra a una determinada altura y con una velocidad preestablecida. El dardo tiene una superficie de impacto semiesférica con un diámetro de $20 \pm 0,2$ mm y puede estar provista de pesos adicionales en este caso no fue necesario utilizarlos. Las dimensiones de las probetas usadas son 60 ± 2 mm de longitud y 2 ± 0.1 mm de espesor (ISO 294-3).

Si existe variación de la altura de caída del dardo existe variación de la energía ejercida, esta energía se reduce en una cantidad o una media de los resultados de las pruebas preliminares; si no se produce daño en la muestra, la energía se incrementa en la cantidad correspondiente. Dependiendo del procedimiento y material de prueba, las características de daños que ocurren son: penetración, grietas iniciales, y la rotura dúctil como se muestra en la imagen 3.4.



Imagen 3.4 Tipo de rotura frágil de las muestras sometidas a impacto de dardo

La ruptura de las muestras se divide en dos clases: Frágil y Dúctil. La falla frágil ocurre cuando el material se comporta elásticamente hasta el punto de quiebre es decir no cede o se estira, mientras que en la falla dúctil la muestra se deforma

¹⁰ Método de prueba estándar para las propiedades punzantes a altas velocidad de Plásticos usando carga y Sensores de desplazamiento

permanentemente, esta se caracteriza por tener la ausencia de distorsión de las partes rotas. Dos aspectos importantes son: temperatura baja con condiciones experimentales fijadas y temperatura ambiente. El punto de fragilidad o temperatura a la que comienza la fractura se determina habitualmente sometiendo la muestra a un impacto de una forma normalizada pero empírica. La temperatura del ensayo varia hasta que se encuentra una temperatura en la que estadísticamente la mitad de las muestras se rompan por rotura frágil. El punto de fragilidad esta aproximadamente relacionado con la temperatura de transición vítrea. Dado que la muestra se destruye, se practica comúnmente un ensayo múltiple que permita la evaluación estadística de los resultados, al menos cinco de cada uno.

Los ensayos de impacto por dardo son útiles para comparar la respuesta dinámica de varios materiales y productos., los resultados de los ensayos de impacto se usan para comparar la duración de productos manufacturados por diferentes rutas de procesamiento. También se utilizan con propósitos de investigación y desarrollo en distintas aplicaciones, como parámetro de control de calidad para un proceso de manufactura dado. Se llevan a cabo para simular las condiciones de uso finales de un material o producto, de manera que éste sea fabricado para sobrevivir al impacto asociado con su uso final, la tabla 3.7 muestra las características de la norma utilizada.

Tabla 3.7 Resumen de las características de la norma ASTM D 3763-10

Método	ASTM D3763 – 10 Método de prueba estándar para las propiedades punzantes a altas velocidad de Plásticos usando carga y Sensores de desplazamiento	
Instrumento	Impactómetro Zwick, HIT 230 F	
Muestras	Tipo	Placas
	Espesor actual	2.00 mm
	Largo x Ancho	60 mm x 60 mm
Condiciones de prueba	Temperatura	23 °C
	Velocidad de prueba	4.4 m/min
	Distancia entre mordazas	150 mm
	Altura de liberación de carga	1.0 m
	Peso de Carga	23 Kg

Los equipos de impacto registran la fuerza soportada en función del tiempo se calculan la energía y el desplazamiento. Para la realización de ensayos de impacto se utilizó una máquina Zwick BFW-HIT 230F.003 (Figura 3.5).



Imagen 3.5 Máquina Zwick para la prueba de impacto por caída libre

3.5 Análisis Morfológico

3.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía Electrónica de Barrido se basa en aplicar un haz de electrones acelerados sobre la superficie de la muestra de tal forma que la interacción de la muestra con el haz de electrones da como resultado una serie de señales que aportan información sobre su morfología y su naturaleza química. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados de la muestra. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200,000 veces o más [10].

En los nanocompuestos, la microscopía electrónica de barrido permite un análisis de la dispersión de la arcilla dentro de la matriz polimérica. La obtención de imágenes de SEM de los nanocompuestos de PEAD, permite establecer diferencias en el estado de dispersión de diferentes arcillas utilizadas. La imagen 3.6 muestra el funcionamiento del SEM.

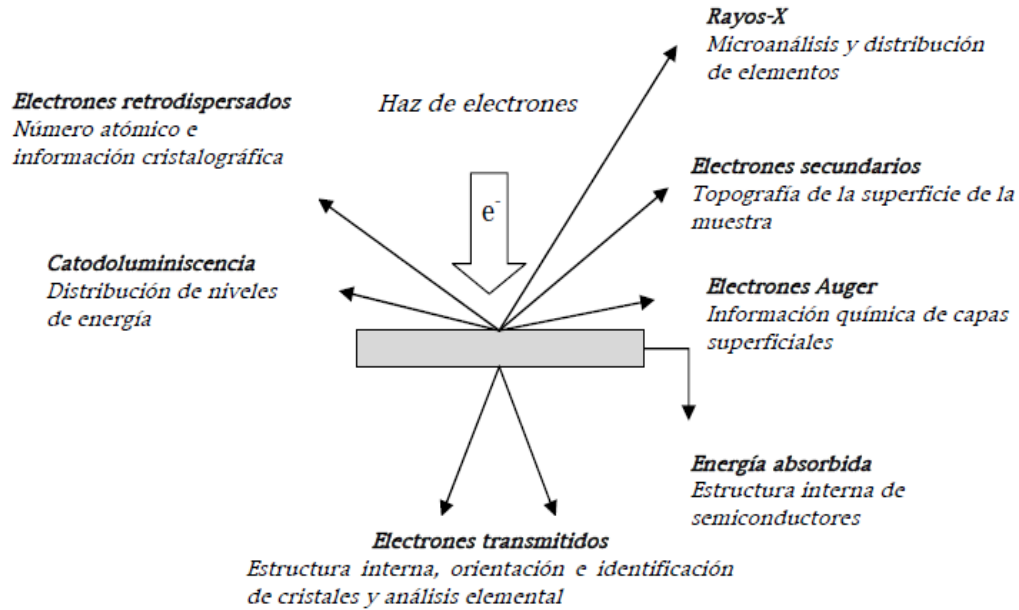


Imagen 3.6 Interacción del haz de e^- con la muestra [10]

Las condiciones para la realización de las pruebas se muestran en la tabla 3.8:

Tabla 3.8 Resumen de las características de la Microscopía Electrónica de Barrido

Método	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	
Instrumento	Microscopio Electrónico de Barrido	
Muestras	Tipo	Placas cuadradas tipo D2
	Secado	No aplica
Condiciones de Prueba	Detector de electrones secundarios	Alto o bajo vacío dependiendo de las condiciones de carga eléctrica observadas en la muestra.
	Electrones retrodispersados (BSE)	3 a 10kV
	Temperatura	190°C

Las probetas analizadas por SEM se mantuvieron en nitrógeno líquido en un periodo de 1 hora, fracturándose aun estando sumergidas en el nitrógeno y se procedió a analizarlas sin recubrimiento de oro, lo que permitió entre otras cosas conocer la composición de los agregados.



CAPÍTULO 4

ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

4.1 ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN PRUEBAS A PELLETS

4.1.1 Reología Capilar

En este trabajo se utilizó un reómetro capilar, para medir la viscosidad, la velocidad de cizalla estuvo en un intervalo de 0.1 y 100000 s⁻¹. Dado que la mayoría de los procesos de transformación (moldeo por sopleo, termoformado, inyección y extrusión) están gobernados por la viscosidad, es por ello que se utilizó este método para saber el comportamiento de los nanocompuestos.

Viscosidad

La viscosidad es el principal parámetro de un plástico, se utiliza para determinar el comportamiento reológico de los polímeros durante su procesado, la imagen 4.1 muestra las gráficas de viscosidad en función de la velocidad de corte para PEAD-Control y PEAD-Remolido, estas graficas serán utilizadas como referencia para comparar cada una de las mezclas. La prueba se realizó a dos temperaturas (190°C y 230°C)

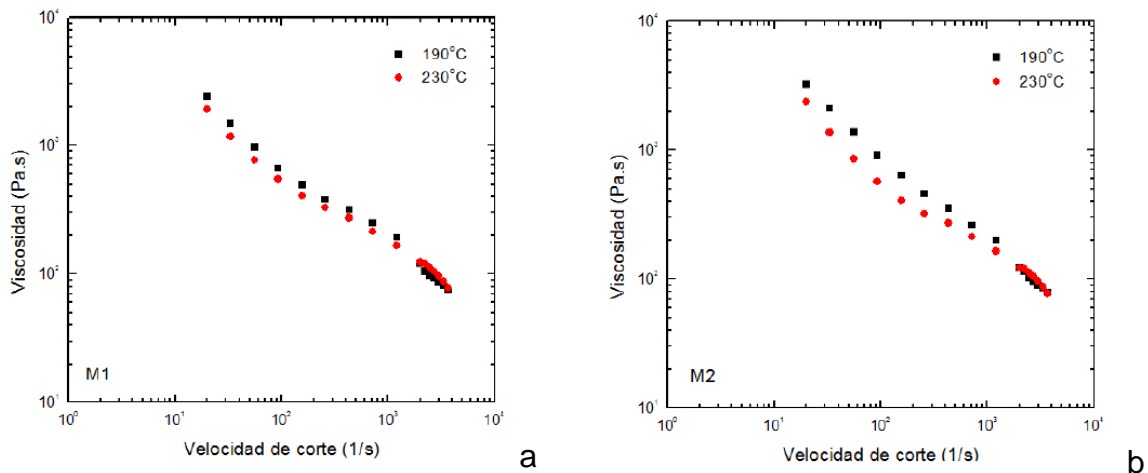


Imagen 4.1. Gráficas de Reología capilar para PEAD-Control (a) y PEAD-Remolido (b)

Se puede observar que la viscosidad del PEAD-Control y PEAD-Remolido, aumenta ligeramente y tiene un comportamiento lineal a 190°C, este aumento es mayor a

medida que se incrementa el tiempo de residencia del material dentro del reómetro y el PEAD-Remolido es extruido con una mayor velocidad de corte.

En la imagen 4.2, se representan las curvas de viscosidad para las muestras con el aditivo H (PEAD-F-2.5-H-4 (a) y PEAD-F-2.5-H-9 (b)). Se puede apreciar que la adición de arcilla H, no produce variaciones significativas

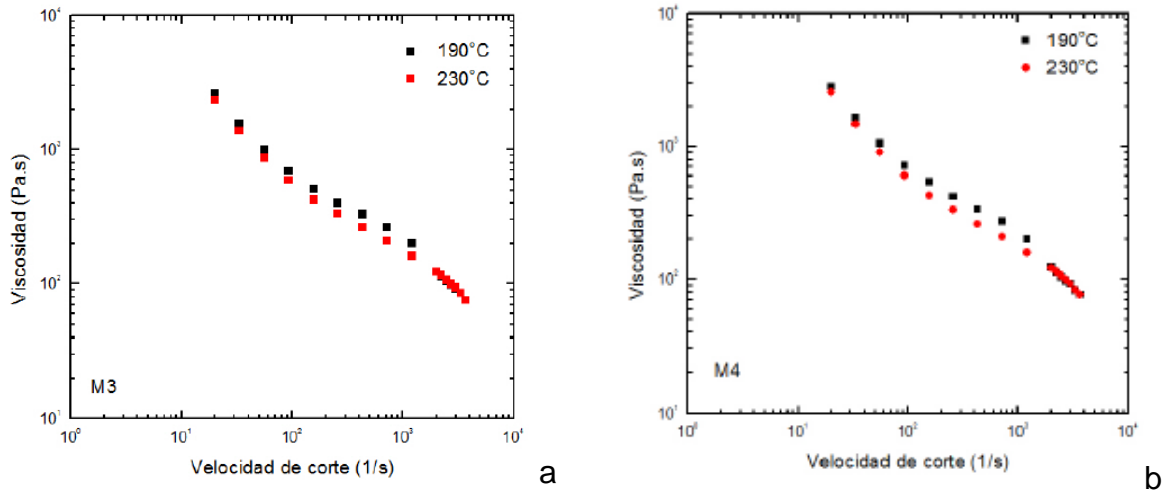


Imagen 4.2 Graficas de Reología capilar para PEAD-F-2.5-H-4 (a) y PEAD-F-2.5-H-9 (b)

Se observó que a altas velocidades de cizalla la viscosidad de los nanocompuestos es comparable a la de la matriz sin carga (PEAD-Control y PEAD-Remolido) es decir ambos materiales tienen una procesabilidad similar.

En la imagen 4.3 se muestran las curvas de viscosidad PEAD-F-5-H-4 (a), PEAD-F-5-H-9 (b), PEAD-F-5-M-4 (c) y PEAD-O-5-H-4 (d). En la gráfica se puede observar que la adición del compatibilizante a la matriz de polietileno no produce una variación significativa de la viscosidad. Sin embargo cuando se añade diferente compatibilizante se produce un ligero incremento de la viscosidad en todo el rango de velocidades de corte (imagen 4.6d). Esto puede ser debido a las interacciones interfaciales que se producen entre la matriz polimérica, compatibilizante y la arcilla.

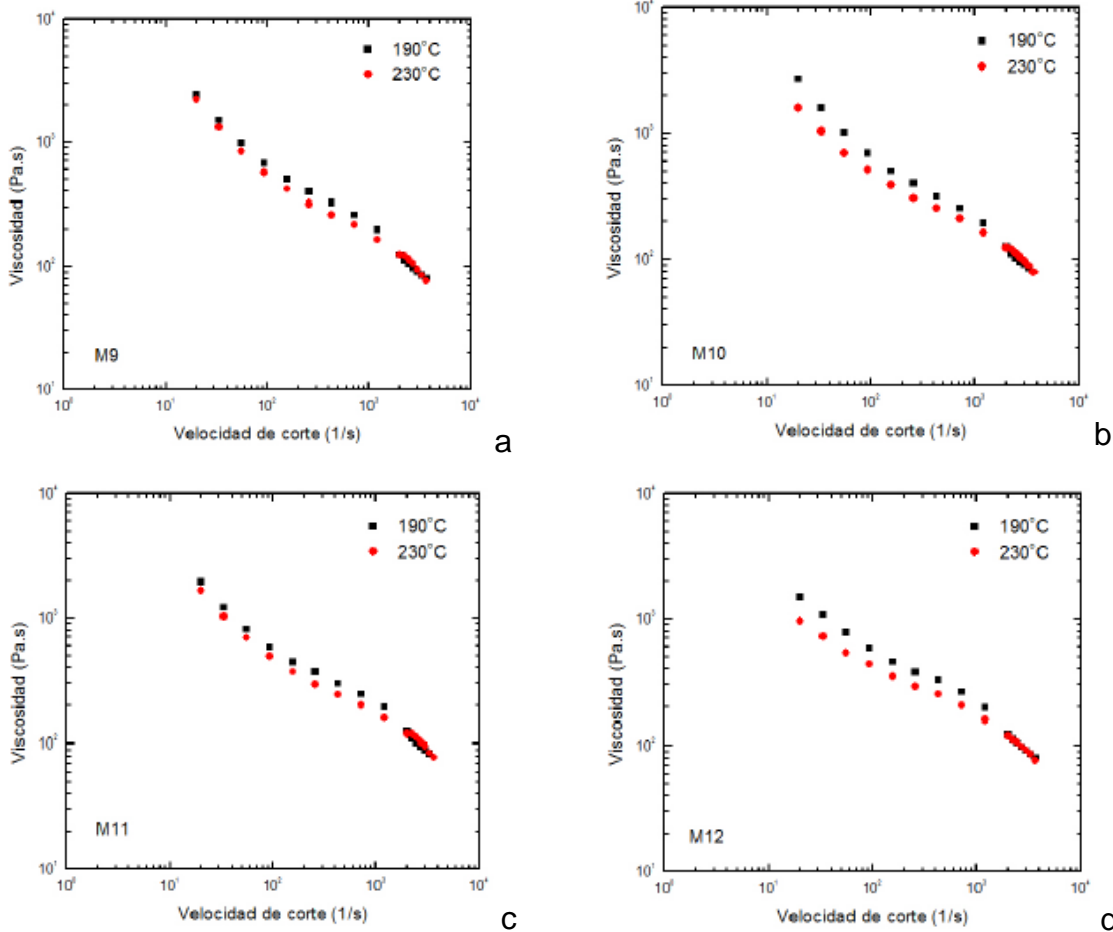


Imagen 4.3 Graficas de Reología capilar para PEAD-F-5-H-4 (a), PEAD-F-5-H-9 (b), PEAD-F-5-M-4 (c) y PEAD-O-5-H-4 (d)

En la imagen 4.4 se presentan las curvas de viscosidad de PEAD-O-5-H-9 (a) y PEAD-O-5-M-2 (b) determinadas mediante ensayos realizados a 190°C Y 230°C. Se utilizó el mismo compatibilizante, pero diferente arcilla. La adición de arcilla H (gráfica 4.4a) provoca un comportamiento lineal en comparación a PEAD-O-5-M-2 (b) se observa que hay una pequeña curvatura, también existe una reducción de la viscosidad a 230°C, esto se debe al tipo de arcilla empleada.

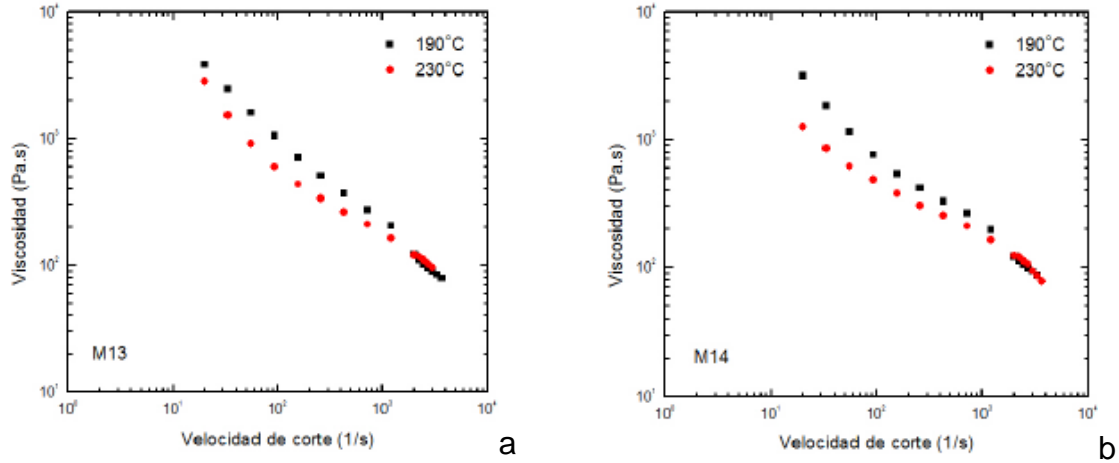


Imagen 4.4 Graficas de Reología capilar para PEAD-O-5-H-9 (a) y PEAD-O-5-M-2 (b)

En la imagen 4.5 pueden apreciarse las gráficas de MPEAD-F-2.5-H-9 (a) y MPEAD-F-2.5-M-4 (b). Se observa que (b) tiene una viscosidad más elevada en comparación a (a), debido al aditivo que se empleó que es el tipo M, esto puede atribuirse al mayor grado de afinidad química entre la matriz polimérica, aditivo y compatibilizante.

Estas variables reológicas pueden correlacionarse con el estado de dispersión de la arcilla y la presencia de interacciones en los nanocompuestos. Aunque en estos casos el nivel de porcentaje agregado a cada mezcla, aumenta o mantiene la viscosidad en comparación a PEAD-Control y PEAD-Remolido.

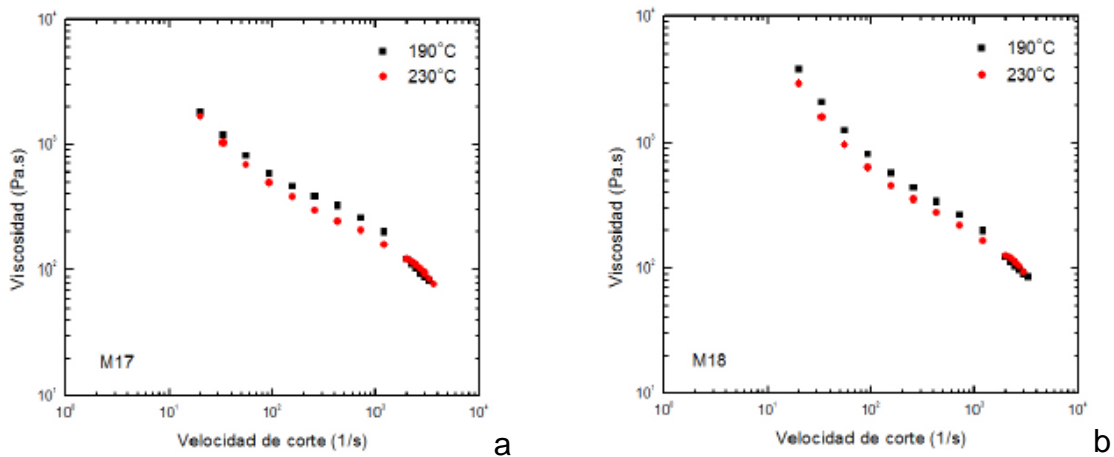


Imagen 4.5 Graficas de Reología capilar para MPEAD-F-2.5-H-9 (a) y MPEAD-F-2.5-M-4 (b)

4.1.2 Índice de Fluidez

La tabla 4.1 representa los resultados de la prueba de Índice de Fluidez. Se interpretan de la siguiente manera:

1.- Nanocompuestos con matriz polimérica de PEAD, del número 3 al 14 presentados en la tabla 4.1.

- Todos los nanocompuestos presentan un valor de Índice de Fluidez menor en comparación con PEAD control y en consecuencia implica un aumento en la viscosidad de los nanocompuestos.
- Los nanocompuestos con el aditivo (M) (marcados en color rojo) muestran viscosidades menores en comparación con los correspondientes al aditivo (H).
- Los nanocompuestos con el aditivo (H) (sin color) se comportaron iguales.
- No hay efecto notable en el tipo de compatibilizante y en el porcentaje de composición con respecto al PEAD-Control.

2.- Nanocompuestos con matriz polimérica de PEAD + remolido, del número 15 al 22, presentados en la tabla 4.1.

- Los nanocompuestos con el aditivo (M) (marcadas en color rojo) muestran viscosidades bajas en comparación con los correspondientes al aditivo (H).
- Los nanocompuestos con el aditivo (H) (sin color) muestran viscosidades altas en comparación con los correspondientes al aditivo (M).
- No hay efecto notable en el tipo de compatibilizante y porcentaje utilizado, con respecto al PEAD-Control.

Tabla 4.1 Índice de Fluidez de los nanocompuestos PEAD

		Matriz		Compatibilizante		Nanoaditivo		Índice de Fluidez
		PEAD	PEAD remolido	(F)	(O)	(H)	(M)	(g/10 min)
1	PEAD Control	•						0.35
2	PEAD + remolido	•	•					
3	PEAD-F-2.5-H-4	•		•		•		0.22±0.1
4	PEAD-F-2.5-H-9	•		•		•		0.15±0.1
5	PEAD-F-2.5-M-2	•		•			•	0.15±0.1
6	PEAD-O-2.5-H-4	•			•	•		0.15±0.1
7	PEAD-O-2.5-H-9	•			•	•		0.24±0.1
8	PEAD-O-2.5-M-4	•			•		•	0.16±0.1
9	PEAD-F-5-H-4	•		•		•		0.25±0.1
10	PEAD-F-5-H-9	•		•		•		0.2±0.1
11	PEAD-F-5-M-4	•		•			•	0.21±0.1
12	PEAD-O-5-H-4	•			•	•		0.16±0.1
13	PEAD-O-5-H-9	•			•	•		0.24±0.1
14	PEAD-O-5-M-2	•			•		•	0.16±0.1
15	MPEAD-F-2.5-H-9	•	•	•		•		0.35±0.0
16	MPEAD-F-2.5-M-4	•	•	•			•	0.19±0.1
17	MPEAD-O-2.5-H-9	•	•		•	•		0.31±0.0
18	MPEAD-O-2.5-M-4	•	•		•		•	0.2±0.1
19	MPEAD-F-5-H-9	•	•	•		•		0.32±0.0
20	MPEAD-F-5-M-4	•	•	•			•	0.22±0.1
21	MPEAD-O-5-H-9	•	•		•	•		0.34±0.0
22	MPEAD-O-5-M-4	•	•		•		•	0.15±0.1

4.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para la caracterización por microscopía electrónica de barrido de los nanocompuestos se realizaron pruebas mediante el Detector de Energía Dispersiva (EDS siglas en inglés) para el análisis elemental, estos fueron conservados durante 24 horas en nitrógeno líquido, posteriormente fracturados mediante un fuerte impacto y analizados sin recubrimiento de oro. Lo anterior con la finalidad de determinar la composición de los materiales utilizados y en qué condiciones pudieran trabajarse las muestras en lo sucesivo. Las SEM fueron tomadas con un aumento de 200X para facilitar la visualización de las partículas dispersas.

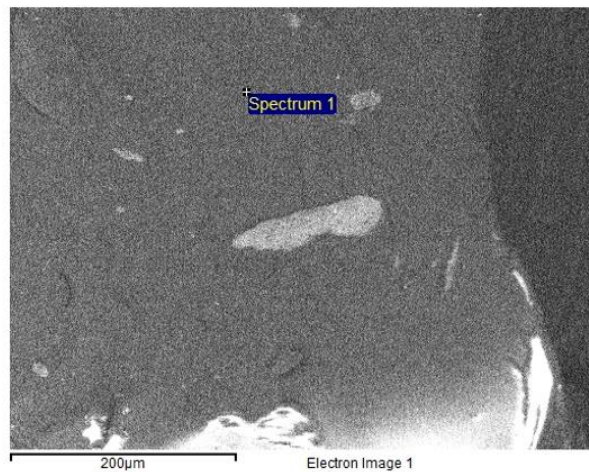


Imagen 4.6 Microscopía electrónica de barrido de PEAD

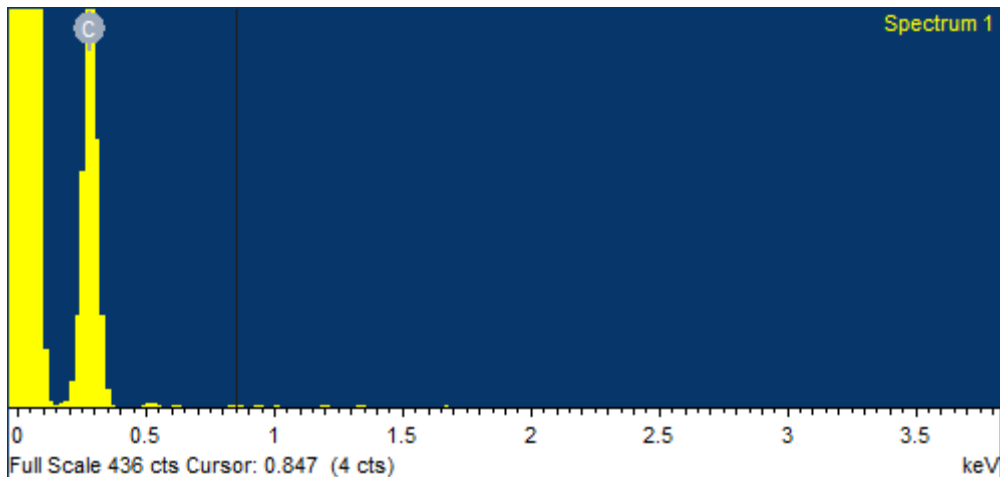


Imagen 4.7 Detector de Energía Dispersiva de PEAD

En el primer EDS (spectrum1) se puede ver que la composición química de la matriz es principalmente carbono (C) perteneciente a PEAD.

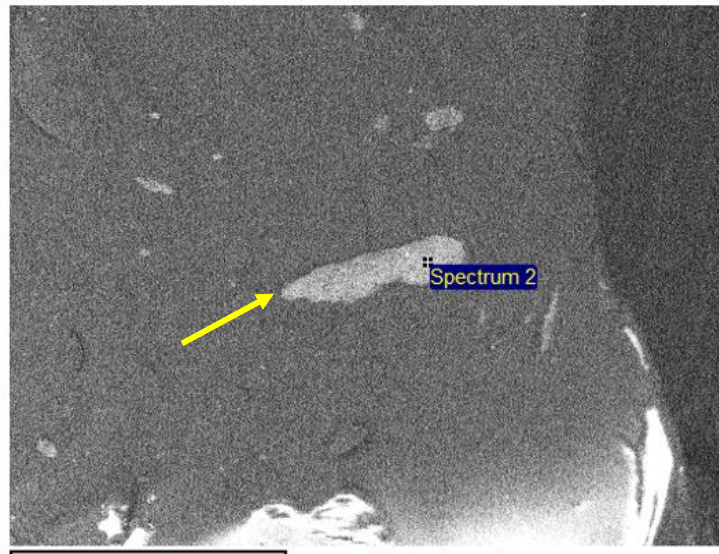


Imagen 4.8 Microscopía electrónica de barrido de nanoaditivo tipo H

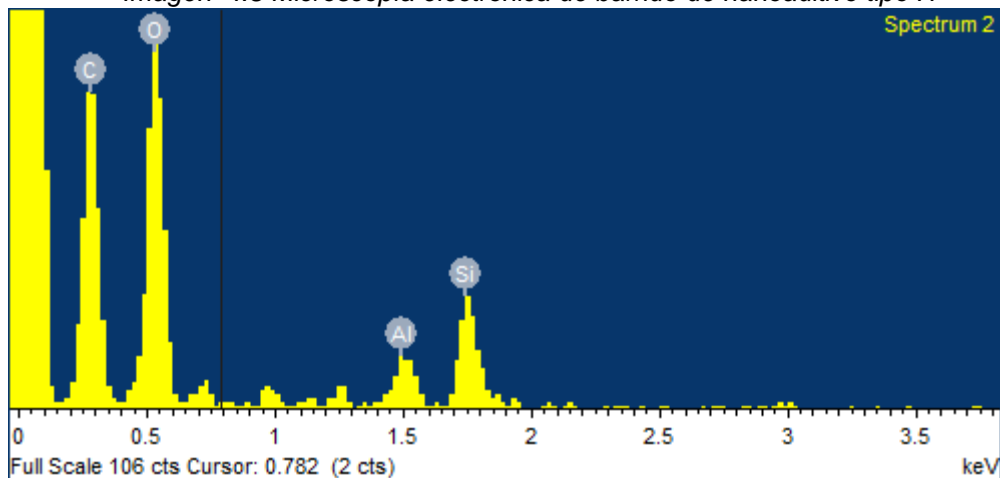


Imagen 4.9 Detector de Energía Dispersiva del nanoaditivo tipo H

Como puede observarse en la imagen 4.9 de SEM está enfocado a la partícula en tono gris. En el EDS (imagen 4.9) se verifica que la fase dispersa de las muestras está compuesto de C, O, Al y Si con estos elementos se verifica que pertenece la estructura química al nanoaditivo H.

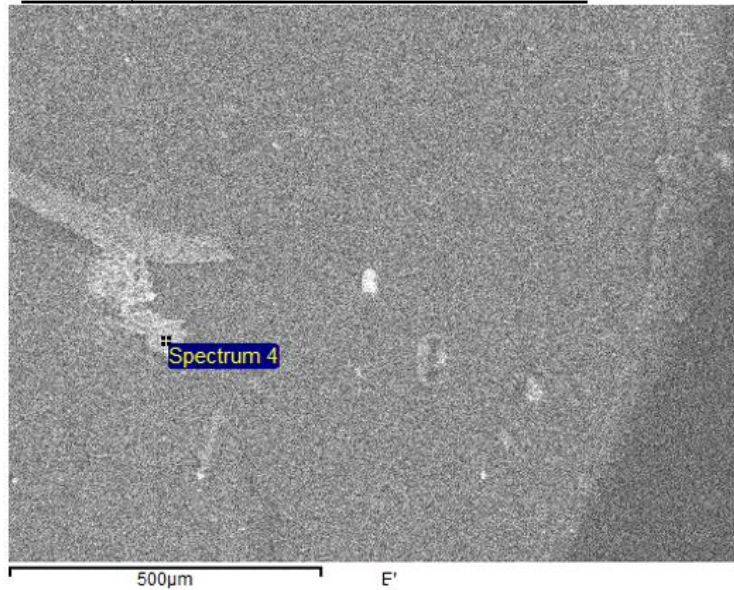


Imagen 4.10 Microscopía electrónica de barrido de nanoaditivo tipo M

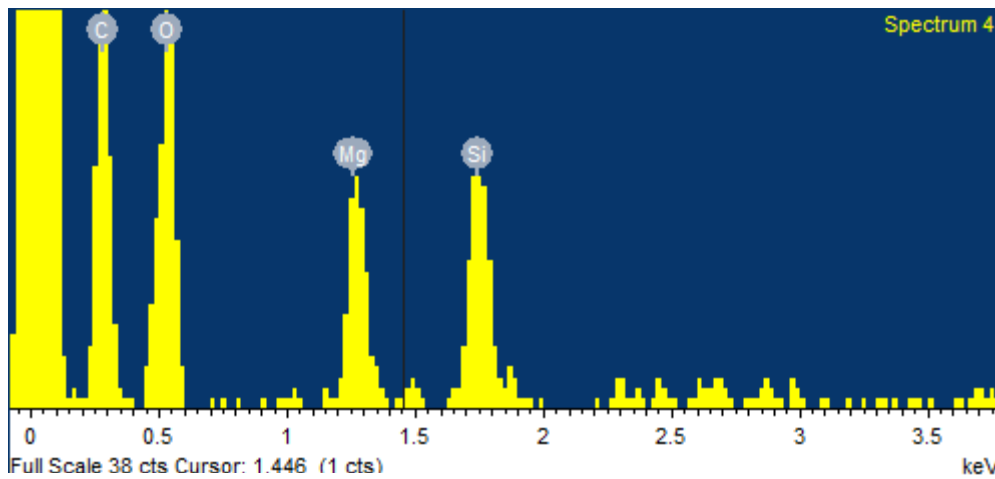


Imagen 4.11 Detector de Energía Dispersiva del nanoaditivo tipo M

En la imagen 4.10 puede observarse el SEM del nanoaditivo H. En el EDS (imagen 4.11) se verifica que la estructura química está compuesta de C, O, Mg y Si, la cual pertenece al nanoaditivo H.

Mediante el Detector de Energía Dispersiva (EDS), se observó que la composición química de los nanoaditivos es correcta.

4.2 ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN PRUEBAS A PROBETAS

4.2.1 Resistencia a la tensión

Utilizando una máquina universal de ensayos, se realizaron pruebas de esfuerzo-deformación de probetas Universales tipo A1 (norma ISO 20753 Plastics – Test Specimens. A partir de estos ensayos realizados a temperatura ambiente y a una velocidad constante de deformación de 50 mm/min se obtuvieron diferentes curvas de esfuerzo-deformación, dando como resultado valores para el módulo de elasticidad (módulo de Young), Resistencia a la Tensión y Elongación.

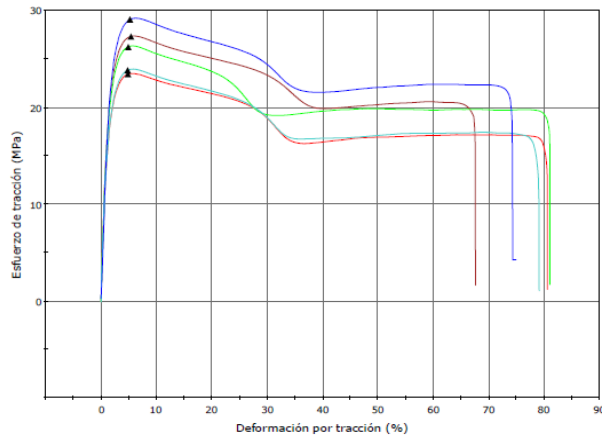
Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.2, se puede observar que existió variación entre los resultados. Cuatro de las ocho mezclas formadas con el Nanoaditivo M presentaron los valores más altos (PEAD-Control y PEAD-Remolido), respecto a Módulo de Elasticidad y Resistencia a la Tensión en comparación a las mezclas formadas con el Nanoaditivo H que presentaron valores bajos. Este comportamiento se atribuye al tipo de arcilla o bien a una mayor relación arcilla/modificador y diferente adhesión interfacial entre las arcillas y las matrices debido a que este se utilizó en forma de masterbatch.

Los resultados de Elongación, mostraron valores altos con el Nanoaditivo H, comparados con el Nanoaditivo M, que presentó valores bajos. De igual forma, la elección del compatibilizante es de suma importancia, ya que de este elemento depende la afinidad de la matriz polimérica y la arcilla, si no existen estas características no existe balance de las propiedades mecánicas

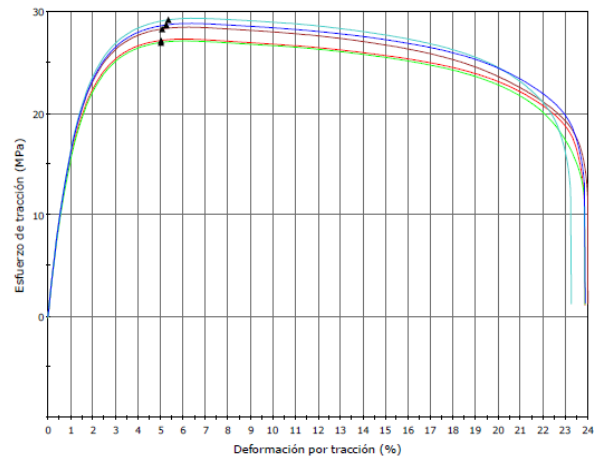
Tabla 4.2 Resumen de propiedades mecánicas: módulo de tensión, resistencia a la tensión, elongación a la rotura.

		Matriz		Compatibilizante		Nanoaditivo		Resistencia al tensión		
		PEAD	PEAD remolido	(F)	(O)	(H)	(M)	Módulo de Elasticidad (MPa)	Resistencia a la tensión (Kg/cm ²)	Elongación (%)
1	PEAD Control	•						1758.0 ± 94.1	26.4 ± 2.1	76.4 ± 5.7
2	PEAD + remolido	•	•					1847.2 ± 44.8	28.2 ± 1.0	23.7 ± 0.3
3	PEAD-F-2.5-H-4	•		•		•		1755.3 ± 63.9	25.6 ± 1.1	34.5 ± 1.6
4	PEAD-F-2.5-H-9	•		•		•		1680.1 ± 43.3	25.6 ± 1.9	35.7 ± 1.7
5	PEAD-F-2.5-M-2	•		•			•	1840.3 ± 33.8	27.8 ± 0.7	23.8 ± 0.3
6	PEAD-O-2.5-H-4	•			•	•		1671.3 ± 106.4	27.1 ± 2.4	26.0 ± 0.6
7	PEAD-O-2.5-H-9	•			•	•		1679.3 ± 61.3	25.1 ± 0.9	29.6 ± 0.5
8	PEAD-O-2.5-M-4	•			•		•	1755.1 ± 97.9	25.8 ± 1.6	31.7 ± 0.3
9	PEAD-F-5-H-4	•		•		•		1668.4 ± 31.0	26.1 ± 1.0	27.8 ± 1.5
10	PEAD-F-5-H-9	•		•		•		1617.6 ± 55.5	23.8 ± 1.1	30.3 ± 1.9
11	PEAD-F-5-M-4	•		•			•	1776.2 ± 46.6	28.6 ± 1.1	30 ± 0.9
12	PEAD-O-5-H-4	•			•	•		1782.4 ± 47.8	26.8 ± 0.7	28.0 ± 0.4
13	PEAD-O-5-H-9	•			•	•		1718.8 ± 74.0	24.9 ± 1.1	28.1 ± 0.5
14	PEAD-O-5-M-2	•			•		•	1858.0 ± 95.2	28.4 ± 2.1	23.9 ± 0.3
15	MPEAD-F-2.5-H-9	•	•	•		•		1947.6 ± 35.7	27.6 ± 0.3	42.4 ± 3.3
16	MPEAD-F-2.5-M-4	•	•	•			•	1869.4 ± 149.1	30.2 ± 1.2	30.6 ± 1.0
17	MPEAD-O-2.5-H-9	•	•		•	•		1763.1 ± 47.5	27.6 ± 1.2	36.5 ± 0.8
18	MPEAD-O-2.5-M-4	•	•		•		•	1182.2 ± 94.5	29.0 ± 0.3	29.5 ± 3.7
19	MPEAD-F-5-H-9	•	•	•		•		1669.8 ± 93.8	25.3 ± 0.9	47.5 ± 2.6
20	MPEAD-F-5-M-4	•	•	•			•	2056.4 ± 49.8	28.3 ± 0.3	47.8 ± 4.5
21	MPEAD-O-5-H-9	•	•		•	•		1694.3 ± 35.9	26.3 ± 1.6	38.5 ± 1.8
22	MPEAD-O-5-M-4	•	•		•		•	2238.8 ± 63.2	32.5 ± 0.1	25.5 ± 0.5

Para el análisis de cada uno de los resultados, se tienen 2 controles que son PEAD-Control y PEAD-Remolido. A partir de estas curvas de esfuerzo-deformación obtenidas mediante los ensayos de tracción, se compararan cada uno de los resultados obtenidos., la imagen 4.6 muestra las gráficas obtenidas a partir de las pruebas de esfuerzo-deformación, así como la probetas fracturas.



Gráfica Esfuerzo vs. Deformación PEAD Control

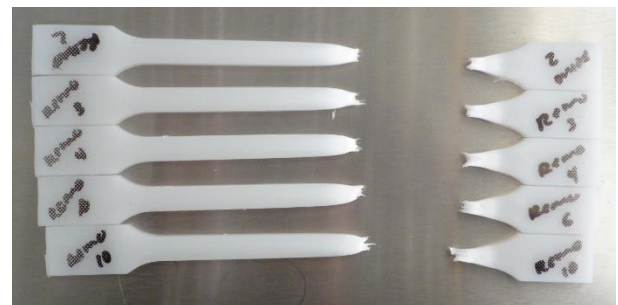


Gráfica Esfuerzo vs. Deformación PEAD Remolido



Probetas fracturadas del material PEAD Control

Módulo de elasticidad (MPa): 1758.0 ± 94.1
 Resistencia a la tensión (Kg/cm²): 26.4 ± 2.1
 Elongación (%): 76.4 ± 5.7



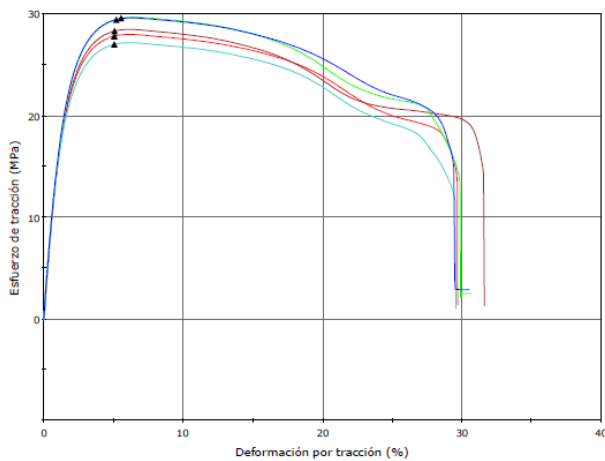
Probetas fracturadas del material PEAD Remolido

Módulo de Elasticidad (MPa): 1847.2 ± 44.8
 Resistencia a la tensión (Kg/cm²): 28.2 ± 1.0
 Elongación (%): 23.7 ± 0.3

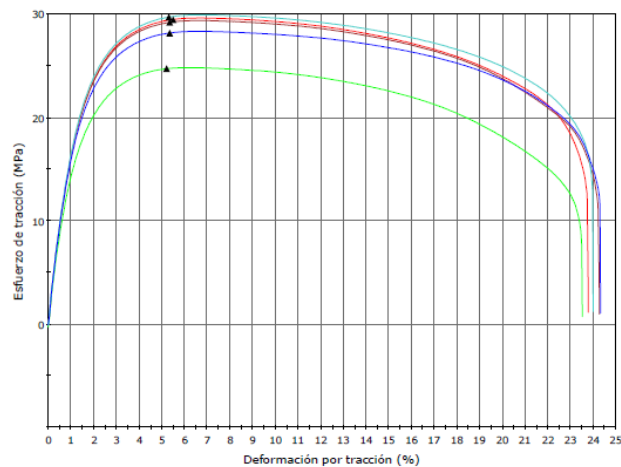
Imagen 4.6 Graficas y probetas fracturadas de PEAD-Control y PEAD-Remolido

A partir de las curvas y los resultados de esfuerzo-deformación (ver imagen 4.6) obtenidas de las mezclas de control, se observa que la mezcla PEAD-F-5-M-4 aumento sus valores de Elongación, sin embargo el Módulo de Elasticidad y Resistencia a la Tensión están por debajo del control, ver imagen 4.7. También se observan los valores obtenidos de la mezcla PEAD-O-5-M-2 muestran que el Módulo de Elasticidad y Elongación están por encima de los controles.

Cuando el porcentaje de nanoaditivo es de 0.9% los resultados de Modulo de Elasticidad con 10.6 MPa, Resistencia a la Tensión con 0.2 kg/cm² muestran valores encima del PEAD-Remolido y Elongación con 52.5 % están por debajo de PEAD-Control. La mezcla de PEAD-F-5-M-4 a 1.8% de nanoaditivo disminuye 71 MPa respecto a Módulo de Elasticidad y 46.4% de Elongación. La propiedad que aumento sus valores fue la resistencia a la Tensión con 0.4 kg/cm² por encima de PEAD-Remolido. En la comparación del % de nanoaditivo se podría decir que si influye en las propiedades finales, es decir un porcentaje alto aumenta las propiedades de Tensión.



PEAD-F-5-M-4 a 1.8%



PEAD-O-5-M-2 a 0.9%

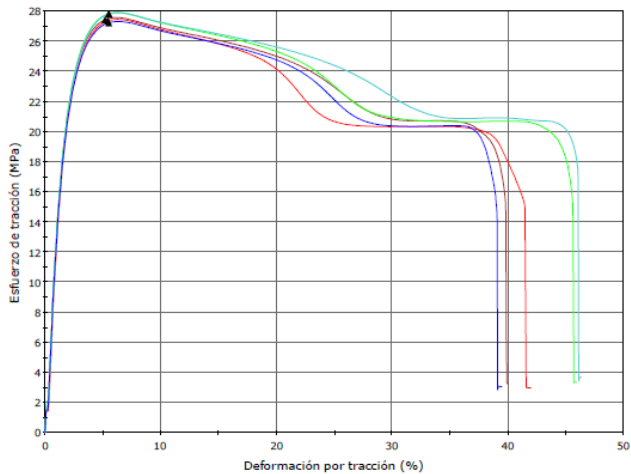
Módulo de Elasticidad (MPa): 1776.2 ± 46.6
 Resistencia al tensión (Kg/cm²): 28.6 ± 1.1
 Elongación (%): 30 ± 0.9

Módulo de Elasticidad (MPa): 1858.0 ± 95.2
 Resistencia al tensión (Kg/cm²): 28.4 ± 2.1
 Elongación (%): 23.9 ± 0.3

Imagen 4.7 Graficas de PEAD-F-2.5-H-4 y PEAD-F-2.5-H-9

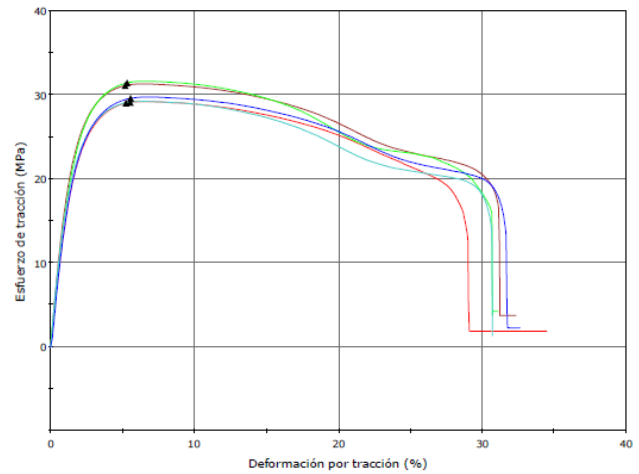
Con los resultados de esfuerzo-deformación de las mezclas de control, se observa que la mezcla MPEAD-F-2.5-H-9 aumento 100.4 MPa en el valor de Módulo de Elasticidad, también aumento 0.8 kg/cm² el valor de Resistencia a la Tensión. Está por debajo de PEAD-Control con 34% el valor de Elongación, como se muestra en la imagen 4.8.

La mezcla MPEAD-F-2.5-M-4, muestra 22.2 MPa respecto a Módulo de Elasticidad, Resistencia a la Tensión con 1.8 kg/cm² por encima del control y Elongación está por debajo al control.



MPEAD-F-2.5-H-9 a 1.8%

Módulo de Elasticidad (MPa): 1947.6 ± 35.7
 Resistencia a la tensión (Kg/cm²): 27.6 ± 0.3
 Elongación (%): 42.4 ± 3.3



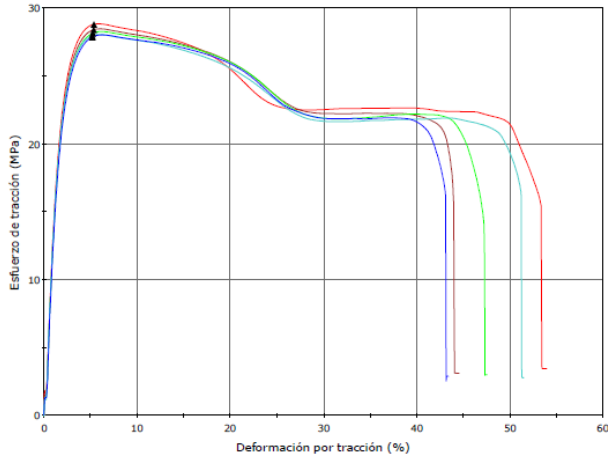
MPEAD-F-2.5-M-4 a 1.8%

Módulo de Elasticidad (MPa): 1869.4 ± 149.1
 Resistencia a la tensión (Kg/cm²): 30.2 ± 1.2
 Elongación (%): 30.6 ± 1.0

Imagen 4.8 Graficas de PEAD-F-2.5-M-2 y PEAD-O-2.5-H-4

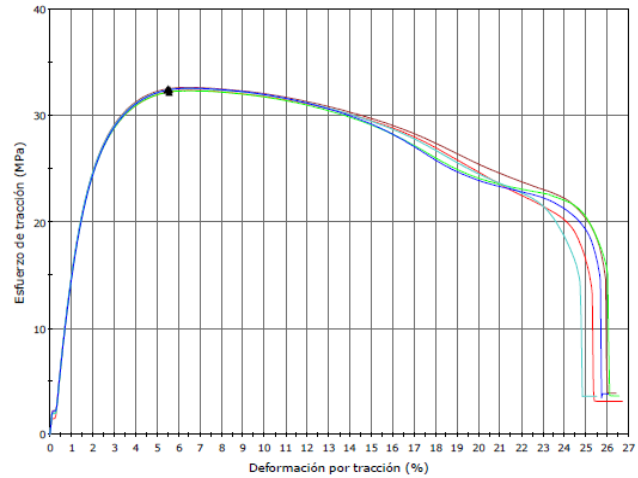
A partir de las curvas y los resultados de esfuerzo-deformación obtenidas de las mezclas de control, se observa que la mezcla MPEAD-F-5-M-4 aumento 209.8 MPa en el valor de Módulo de Elasticidad y se mantuvo dentro del intervalo de control el valor de Resistencia a la Tensión, respecto a la Elongación está por debajo del control con 28.6%, como se muestra en la imagen 4.9.

Para la mezcla MPEAD-O-5-M-4 muestra 391.6 MPa por encima del control respecto a Módulo de Elasticidad, 4.1 kg/cm² por encima del control de Resistencia a la Tensión y Elongación está por debajo al control.



MPEAD-F-5-M-4 a 1.8%

Módulo de Elasticidad (MPa): 2056.4 ± 49.8
 Resistencia al tensión (Kg/cm²): 28.3 ± 0.3
 Elongación (%): 47.8 ± 4.5



MPEAD-O-5-M-4 a 1.8%

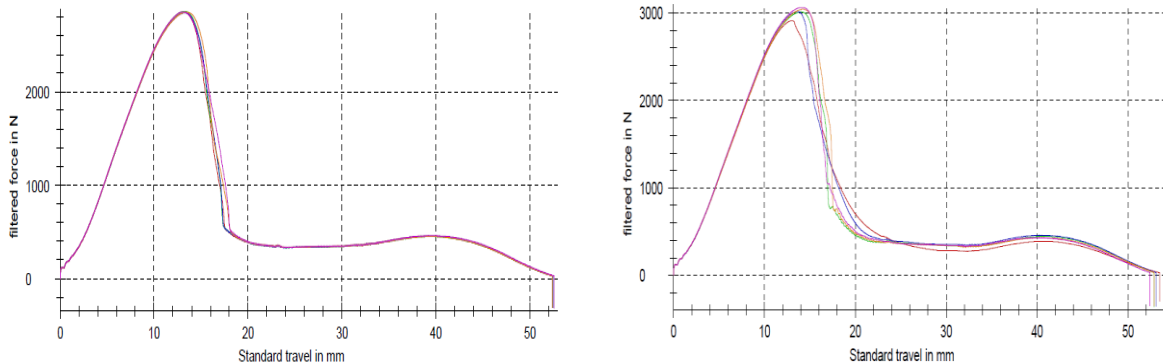
Módulo de Elasticidad (MPa): 2238.8 ± 63.2
 Resistencia al tensión (Kg/cm²): 32.5 ± 0.2
 Elongación (%): 25.5 ± 0.5

Imagen 4.9 Graficas de MPEAD-O-2.5-M-4 y MPEAD-F-5-M-4

4.2.2 Resistencia al impacto por caída libre

En una máquina Zwick BFW-HIT 230F.003, se realizaron pruebas de impacto por caída libre de probetas cuadradas cuya longitud es de 60 ± 2 mm y su espesor de 2 ± 0.1 mm (ISO 294-3) moldeadas por Inyección. A partir de estos ensayos realizados a temperatura ambiente se obtuvieron diferentes curvas de Deformación en penetración vs. Fuerza de Penetración. Los resultados de Fuerza Máxima, Energía Máxima y Tipo de Fractura, obtenidos se muestran en la tabla 4.3, se puede observar que existió variación entre ellos.

Como puede observarse en las gráficas de control (imagen 4.10) PEAD-Control tiene un comportamiento homogéneo, sin embargo PEAD-Remolido tiene valores más altos. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente (23°C). Estas mezclas serán tomadas como referencia para comparar más adelante cada uno de los resultados obtenidos



Curva Deformación en penetración vs. Fuerza de Penetración de la prueba de Impacto PEAD-Control y PEAD-Remolido

Fuerza Máxima (N): 2853.4 ± 5.8

Energía Máxima (J): 41.3 ± 0.5

Tipo de fractura: Dúctil

Fuerza Máxima (N): 3008.6 ± 57.9

Energía Máxima (J): 43.7 ± 0.7

Tipo de fractura: Dúctil

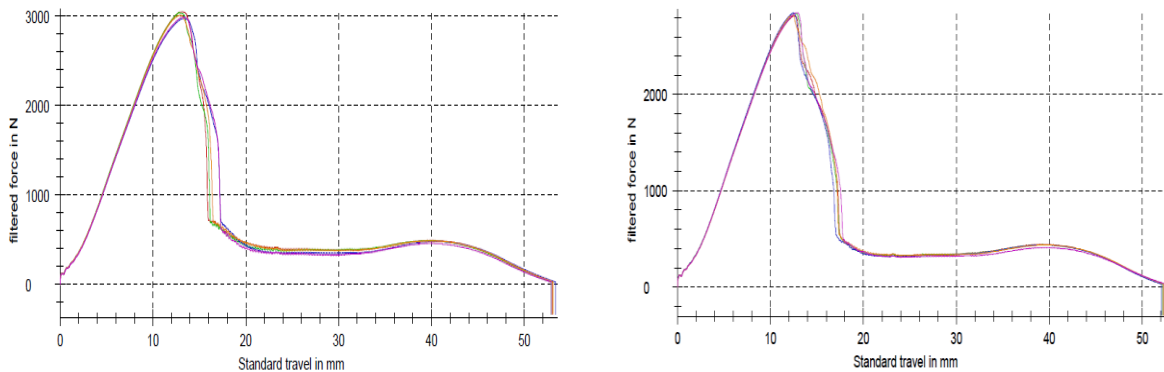
Imagen 4.10 Gráficas de los resultados de la prueba Impacto por caída libre PEAD-Control y PEAD-Remolido

Tabla 4.3 Resultados de la prueba Impacto por caída libre ASTM D3763 – 10

		Matriz		Compatibilizante		Nanoaditivo		Resistencia al impacto caída libre		
		PEAD	PEAD remolido	(F)	(O)	(H)	(M)	Fuerza Máxima (N)	Energía Máxima (J)	Tipo de fractura
1	PEAD Control	•						2853.4 ± 5.8	41.3 ± 0.5	D
2	PEAD + remolido	•	•					3008.6 ± 57.9	43.7 ± 0.7	D
3	PEAD-F-2.5-H-4	•		•		•		2856.8 ± 29.1	38.4 ± 0.6	D
4	PEAD-F-2.5-H-9	•		•		•		2840.4 ± 15.2	39.3 ± 0.4	D
5	PEAD-F-2.5-M-2	•		•			•	3010.0 ± 29.4	42.8 ± 0.4	D
6	PEAD-O-2.5-H-4	•			•	•		3117.8 ± 32.0	42.2 ± 0.6	D
7	PEAD-O-2.5-H-9	•			•	•		3067.3 ± 28.9	43.4 ± 2.2	D
8	PEAD-O-2.5-M-4	•			•		•	2972.8 ± 1.2	44.7 ± 0.3	D
9	PEAD-F-5-H-4	•		•		•		2867.3 ± 3.0	42.6 ± 0.9	D
10	PEAD-F-5-H-9	•		•		•		2785.0 ± 48.1	41.4 ± 0.3	D
11	PEAD-F-5-M-4	•		•			•	3002.2 ± 9.9	40.4 ± 0.9	D
12	PEAD-O-5-H-4	•			•	•		3021.4 ± 38.0	43.2 ± 0.2	D
13	PEAD-O-5-H-9	•			•	•		2972.3 ± 17.1	41.5 ± 1.4	D
14	PEAD-O-5-M-2	•			•		•	3150.4 ± 17.7	46.4 ± 0.9	D
15	MPEAD-F-2.5-H-9	•	•	•		•		2841.0 ± 14.0	39.7 ± 0.4	D
16	MPEAD-F-2.5-M-4	•	•	•			•	2821.8 ± 58.5	40.0 ± 2.4	D
17	MPEAD-O-2.5-H-9	•	•		•	•		2922.1 ± 18.0	39.4 ± 1.9	D
18	MPEAD-O-2.5-M-4	•	•		•		•	2654.4 ± 53.1	39.0 ± 1.5	D
19	MPEAD-F-5-H-9	•	•	•		•		2818.6 ± 19.9	40.3 ± 1.0	D
20	MPEAD-F-5-M-4	•	•	•			•	2835.6 ± 32.0	40.7 ± 1.3	D
21	MPEAD-O-5-H-9	•	•		•	•		2827.2 ± 14.0	42.0 ± 0.6	D
22	MPEAD-O-5-M-4	•	•		•		•	2937.6 ± 55.9	40.6 ± 1.6	D

En la imagen 4.11 se pueden observar los valores de PEAD-F-2.5-M-2 y PEAD-O-2.5-H-4. Para PEAD-F-2.5-M-2 el valor de Fuerza Máxima es mayor en 2 Newton, la Energía Máxima está dentro del intervalo de los valores de control. La mezcla PEAD-O-2.5-H-4 el valor de Fuerza Máxima aumenta 109.2 Newton respecto al valor de control, la Energía Máxima está dentro del intervalo de los controles. Entre estas dos mezclas quien tiene mejor resultado es PEAD-O-2.5-H-4.

El compatibilizante de la mezclas es diferente, al igual que el nanoaditivo utilizado. El comportamiento de las muestras ante el impacto por caída de dardo fue una fractura dúctil.



Curva Deformación en penetración vs. Fuerza de Penetración de la prueba de Impacto PEAD-F-2.5-M-2 y PEAD-O-2.5-H-4

Fuerza Máxima (N): 3010.0 ± 29.4

Energía Máxima (J): 42.8 ± 0.4

Tipo de fractura: Dúctil

Fuerza Máxima (N): 3117.8 ± 32.0

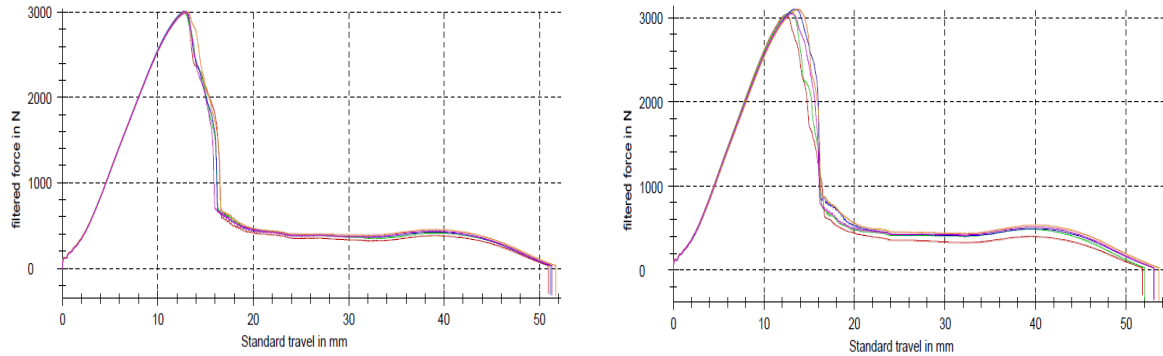
Energía Máxima (J): 42.2 ± 0.6

Tipo de fractura: Dúctil

Imagen 4.11 Resultados de la prueba Impacto por caída libre PEAD-F-2.5-M-2 y PEAD-O-2.5-H-4

En la imagen 4.12 se aprecian los valores de PEAD-O-2.5-H-9 y PEAD-O-2.5-M-4. Para PEAD-O-2.5-H-9 el valor de Fuerza Máxima es mayor en 58.7 Newton el valor de control, el valor de Energía Máxima está dentro de los intervalos de control. Para la mezcla PEAD-O-2.5-M-4 el valor de Fuerza Máxima está dentro de los intervalos de control, la Energía Máxima sobrepasa 1 Joule al control establecido.

El porcentaje y tipo de compatibilizante empleado en ambas mezclas es el mismo, lo único que cambia es el nanoaditivo empleado. El comportamiento de las muestras ante el impacto por caída de dardo fue una fractura dúctil.



Curva Deformación en penetración vs. Fuerza de Penetración de la prueba de Impacto PEAD-O-2.5-H-9 y PEAD-O-2.5-M-4

Fuerza Máxima (N): 3067.3 ± 28.9

Energía Máxima (J): 43.4 ± 2.2

Tipo de fractura: Dúctil

Fuerza Máxima (N): 2972.8 ± 1.2

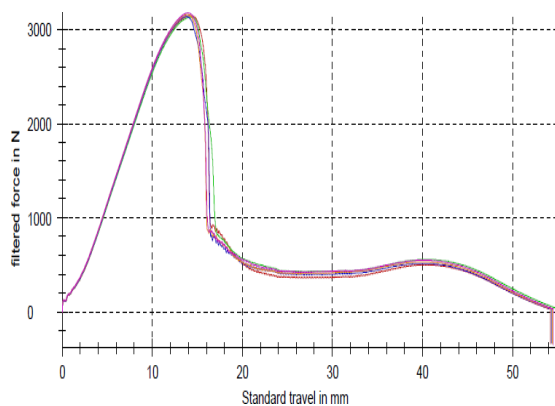
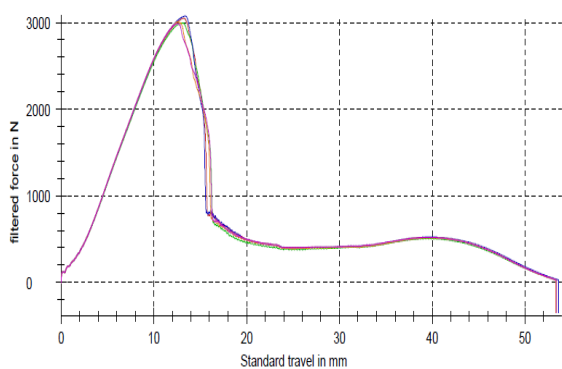
Energía Máxima (J): 44.7 ± 0.3

Tipo de fractura: Dúctil

Imagen 4.12 Resultados de la prueba Impacto por caída libre PEAD-O-2.5-H-9 y PEAD-O-2.5-M-4

Los valores de las mezclas PEAD-O-5-H-4 y PEAD-O-5-M-2, se aprecian en la imagen 4.13. Para PEAD-O-5-H-4 el valor de Fuerza Máxima es mayor en 12.8 Newton los valores de control, lo cual indica que la incorporación del nanoaditivo mejora las propiedades de impacto, el valor de Energía Máxima está dentro del intervalo de control. Para PEAD-O-5-M-2 muestra valores altos (son los más altos de todas las mezclas) respecto a Fuerza Máxima sobrepasa 141.8 Newton y Energía Máxima 2.7 Joule en comparación a las mezclas de control.

El tipo y porcentaje de compatibilizante empleado en ambas mezclas es el mismo, el nanoaditivo empleado es diferente, quien presenta valores más altos es el tipo M. El comportamiento de las muestras ante el impacto por caída de dardo fue una fractura dúctil.



Curva Deformación en penetración vs. Fuerza de Penetración de la prueba de Impacto PEAD-O-5-H-4 y PEAD-O-5-M-2

Fuerza Máxima (N): 3021.4 ± 38.0

Energía Máxima (J): 43.2 ± 0.2

Tipo de fractura: Dúctil

Fuerza Máxima (N): 3150.4 ± 17.7

Energía Máxima (J): 46.4 ± 0.9

Tipo de fractura: Dúctil

Imagen 4.13 Resultados de la prueba Impacto por caída libre PEAD-O-5-H-4 y PEAD-O-5-M-2

Las gráficas e imágenes mostradas representan los valores que sobrepasaron a al control (PEAD-Control y PEAD-Remolido), estos valores nos indican que la incorporación del nanoaditivo mejora las propiedades de impacto, como son la Fuerza máxima de penetración y la energía máxima que se necesita para fracturar la muestra, que posteriormente será aplicado en botellas rígidas.

4.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las imágenes obtenidas mediante SEM muestran que las partículas arcillas se dispersaron en la matriz de PEAD. A continuación se muestran las micrografías obtenidas de 2 probetas. Las imágenes fueron tomadas a un aumento de 45X para dar un panorama general de la distribución y el tamaño de las partículas dispersas. La segunda ronda de imágenes se tomó con un aumento de 200X para poder visualizar la distribución de tamaños de las partículas dispersas. En las micrografías obtenidas no se observan aglomeraciones de la fase dispersa, distribución uniforme sin aglomeración, así como una distribución de tamaño regular, se presentan las micrografías de las probetas identificadas con los números 8 y 11.

- **PEAD-F-5-H-9**

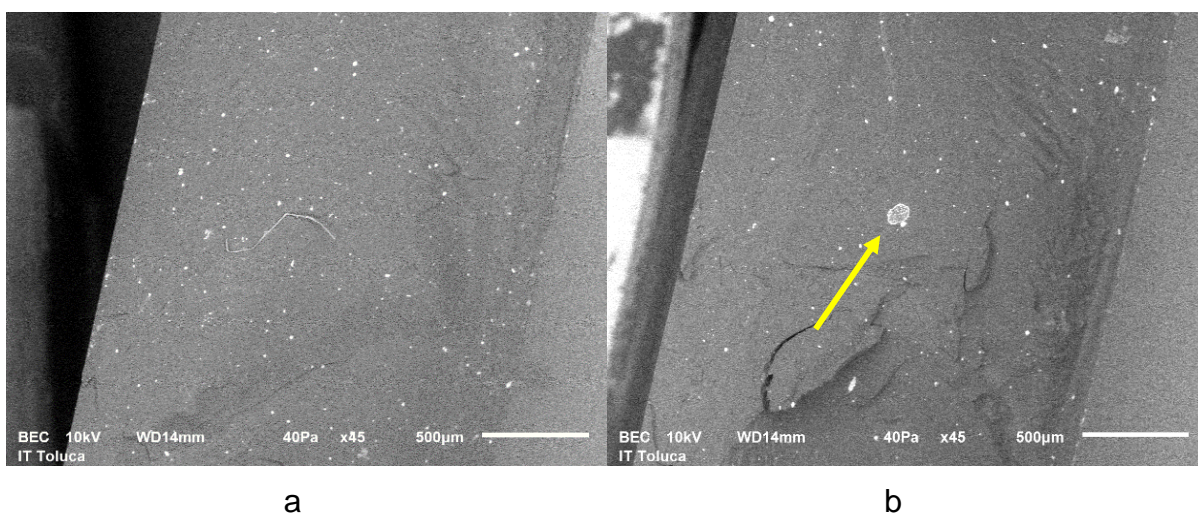


Imagen 4.1 SEM de PEAD-F-5-H-9 obtenidas mediante detector de electrones retrodispersados a 500µm

Las imágenes obtenidas mediante SEM de la probeta PEAD-F-5-H-9, indican que la arcilla utilizada (tipo H) se dispersa en la matriz de PEAD formando estructuras agregadas 4.1a. La mayor parte de la nanoarcilla incorporada se dispersa en pequeños agregados imagen 4.1b, aunque mediante el detector de electrones retrodispersados (BSE) se han observado algunas zonas con agregados más grandes imagen 4.1b y 4.2b que no han logrado romperse durante el mezclado,

existen huecos originados por la eliminación de agregados al realizar la fractura de las muestras en nitrógeno líquido para su preparación y observación en el microscopio.

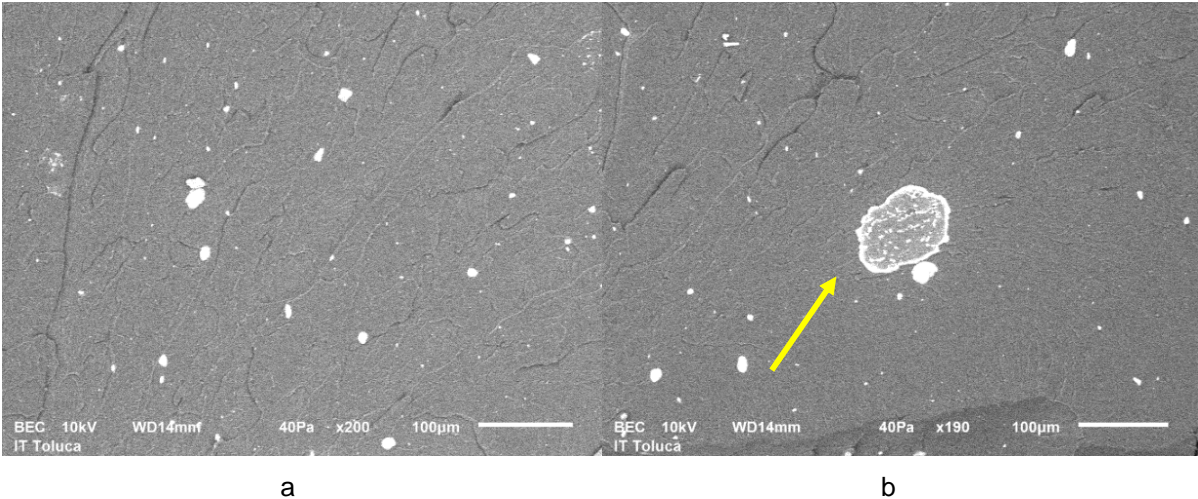


Imagen 4.2 SEM de PEAD-F-5-H-9 obtenidas mediante detector de electrones retrodispersados a 100 μm

La incorporación de compatibilizante en la matriz de PEAD mejora la afinidad química entre polímero y arcilla, en consecuencia esta arcilla consigue dispersarse en pequeños grupos. En la Figura 4.3 se muestra una imagen de SEM obtenida a partir del espesor de la probeta para la muestra PEAD-F-5-H-9, donde se pueden observar que todos los agregados de arcilla están dispersados de manera homogénea (imagen 4.3a y 4.3b). En general, la mezcla PEAD-F-5-H-9 presenta buena adhesión.

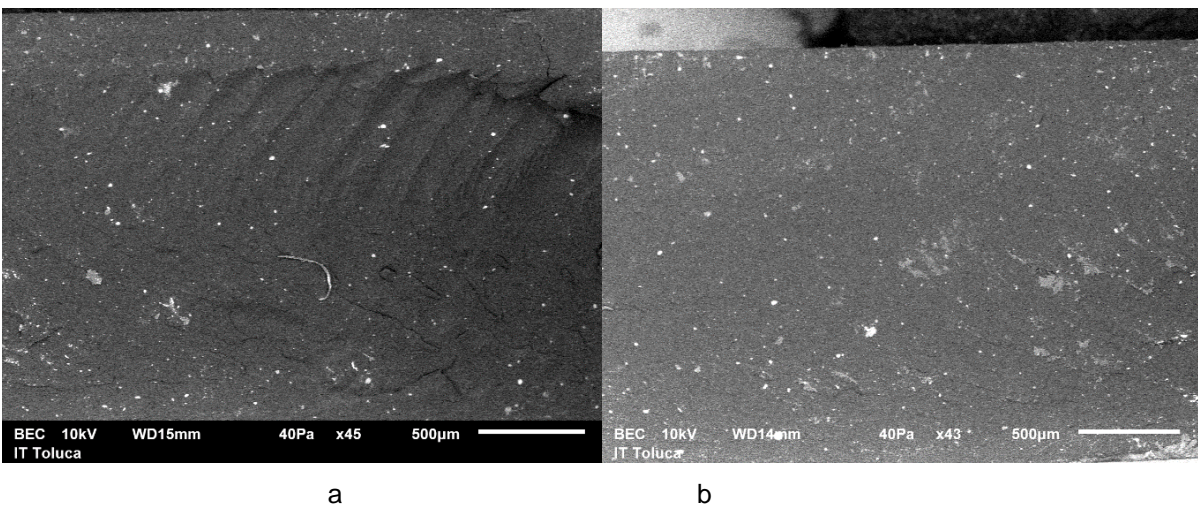


Imagen 4.3 SEM de PEAD-F-5-H-9 a 500 μm

En la imagen 4.4a se aprecian algunos huecos originados por la fractura de las muestras en nitrógeno líquido para su preparación y observación en el microscopio. La mezcla presenta buena adhesión 4.4b.

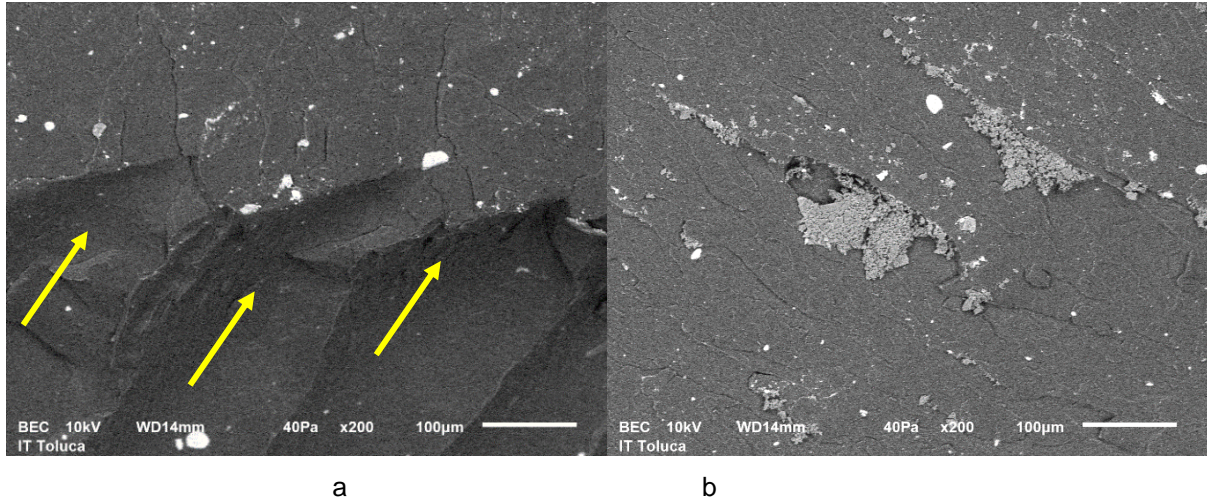


Imagen 4.4 SEM de PEAD-F-5-H-9 a 100 μm

- **PEAD-O-5-M-2**

La imagen 4.5 representa dos imágenes pertenecientes a la muestra PEAD-O-5-M-2. La arcilla tipo O se dispersa en pequeños agregados, que son poco visibles en la imagen obtenida mediante el detector de electrones secundarios (imagen 4.5a), se puede observar buena adhesión entre PEAD y la arcilla. En la imagen 4.5b también se aprecian las arcillas dispersas, sin formar grandes aglomerados.

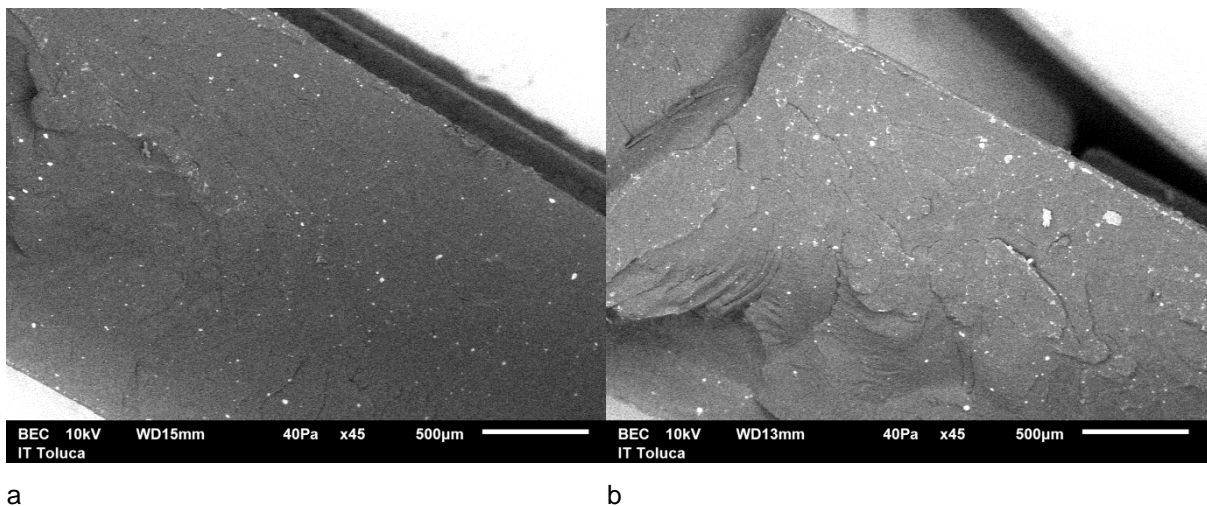


Imagen 4.5 SEM de PEAD-O-5-M-2 obtenidas a 500 μm

La Figura 4.6b muestra la dispersión de la arcilla. Como se aprecia existen agregados de arcilla en la matriz polimérica como se observa en la imagen 4.6a (mayor adhesión). Se pueden observar también relieves alrededor de algunas partículas de arcilla debido probablemente a los modificantes que se han utilizado para tratar la probeta como se muestra en la imagen 4.6a(flechas rojas).

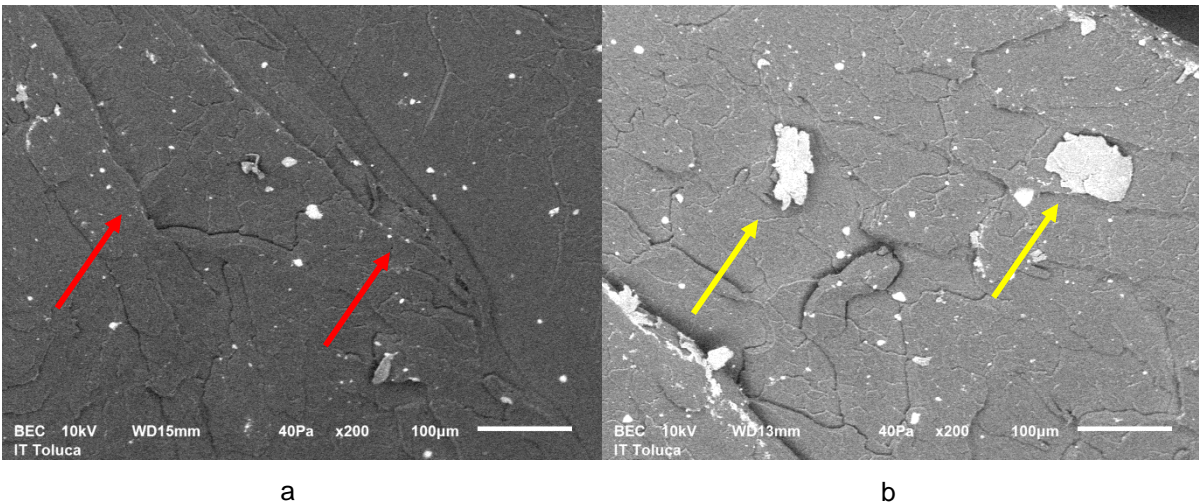


Imagen 4.6 SEM de PEAD-O-5-M-2 obtenidas a 100 μm

A modo comparativo, en la imagen 4.7a y 4.6b se muestran otras SEM de la dispersión de la arcilla en la matriz de PEAD. Las micrografías de la muestra PEAD-O-5-M-2 presentan partículas de arcilla tipo M muy bien dispersas.

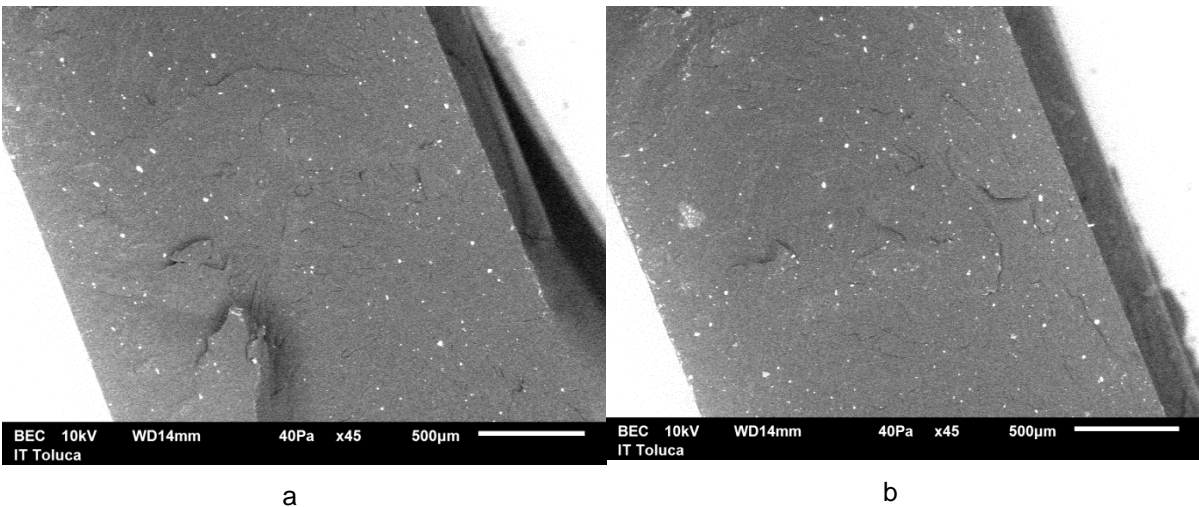


Imagen 4.7 SEM de PEAD-O-5-M-2 obtenidas a 500 μm

En las ocho micrografías de cada una de las probetas se puede observar una distribución uniforme de las partículas sin aglomerados de las mismas, así como una distribución de tamaño regular en las muestras observadas. La imagen 4.8 de SEM también muestra pequeños agregados de arcilla. Esto puede ser por una mala distribución en el proceso de mezclado,

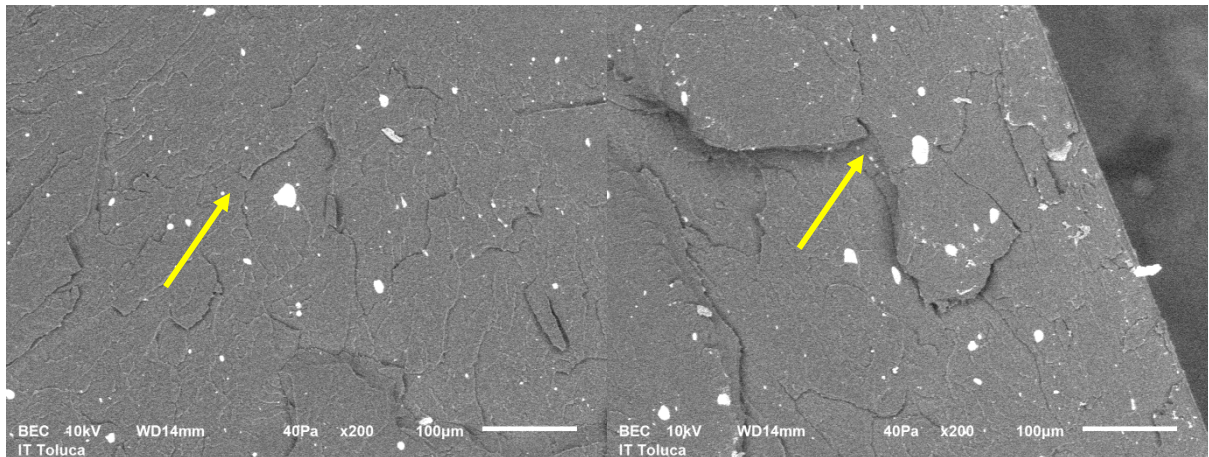


Imagen 4.8 SEM de PEAD-O-5-M-2 obtenidas a 100 µm



CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

El trabajo de investigación llevado a cabo en esta tesis se ha centrado en el desarrollo de nanocompuestos de PEAD a fin de mejorar las propiedades del mismo, para posteriormente aplicarlo en la elaboración de botellas, aligerando y/o disminuyendo el peso de las ya existentes en el mercado. En base a los resultados obtenidos podemos concluir que:

- Los estudios reológicos no muestran variación. Los nanocompuestos presentan buena estabilidad térmica y una mayor resistencia en fundido en comparación con los compuestos convencionales como son PEAD-Control y PEAD-Remolido.
- El Índice de Fluidez de los nanocompuestos estuvo por debajo de PEAD-Control, debido a un aumento en la viscosidad. Un valor de índice de fluidez bajo (-1.0) indica que puede ser procesado por extrusión, extrusión-soplo. Valor de índice de fluidez alto (+1.0) nos indica que el material puede ser procesado por inyección.

Análisis mecánico

- La prueba de Resistencia a la Tensión nos indica que las mejores mezclas para escalamiento a nivel industrial son MPEAD-O-5-M-4 y MPEAD-F-5-M-4, estas mezclas superan los valores de control. Ambas mezclas utilizan la misma matriz polimérica (PEAD remolido), mismo porcentaje y tipo de arcilla O. La única diferencia es el compatibilizador empleado. Un nanocompuesto con un módulo de Tensión alto mostrará cambios mucho menores en las dimensiones si se aplica un esfuerzo, solo ocasiona una deformación elástica.
- Un nanocompuesto con valor alto de deformación en penetración mostrará mayor resistencia si se aplica un esfuerzo o carga sobre él. De los resultados de la prueba de impacto por caída libre se observó un aumento en la cantidad de energía absorbida.

Análisis de dispersión de nanoaditivo

- En las microscopias obtenidas por SEM se observó una distribución uniforme la cual atribuible a la presencia del nanoaditivo.

REFERENCIAS

- [1] Spencer Matthew, et al. (2010). Morphology and properties of nanocomposites based on HDPE/HDPE-g-MA blends, *Revista ANTEC*, pp. 995 – 998.
- [2] Shi Baoping, et al. (2009). Nonisothermal Crystallization Behavior of In-Situ Formed Polyethylene/Montmorillonite (PE/MMT) Nanocomposites Through Ethylene Copolymerization, *Revista The Open Macromolecules Journal*, pp. 3-11.
- [3] Stoeffler Karen, et al. (2010). Deformation and fracture mechanisms in polyethylene / clay nanocomposites, *Revista ANTEC*, pp. 990-994.
- [4] Mei Yang Hong & Qiang Zheng, (2004). The Dynamic Viscoelasticity of Polyethylene Based Montmorillonite Intecalated nanocomposites, *Revista Chinese Chemical Letters, Vólumen 15 (1)*, pp. 74 – 76.
- [5] Stoeffler Karen, Pierre G. Lafleur, & Johanne Denault, (2007). Polyethylene nanocomposites based on high thermal stability organoclays, *Revista ANTEC*, pp. 123-127.
- [6] Usuki A., et al. (1993). Synthesis of Nylon 6-Clay Hybrid, *Revista Journal of Materials Research, Vólumen 8*.
- [7] Durmus A., et al. (2007). Intercalated linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites prepared with oxidized polyethylene as a new type compatibilizer: Structural, mechanical and barrier properties. *Revista European Polymer Journal, Vólumen 43*.
- [8] Conde Monica (2013 Noviembre-Diciembre). Polietileno. La fórmula 1 del Plástico. *Revista Ambiente Plástico*, (60), pp. 38-51.
- [9] Polietileno. Recuperado el día 8 de junio de 2014, de <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.mx/2012/07/polietileno-pe.html>.
- [10] Villanueva Rendon Ma. Pilar (Febrero 2009). *Materiales Nanocompuestos Basados en Polietileno y Filosilicatos Laminares Obtenidos por Mezclado en Fundido. Estructura y Propiedades*. Tesis de grado publicada en Castellán. Universitat Jaimet-I
- [11] Nanotechnology - Nanoscience Glossary. Recuperado el 11 de Abril de 2014, de <http://www.nanocompositech.com/glossary-nanocomposite-nanotechnology.htm>

- [12] Makoto Kato, Arimitsu Usuki, Naoki Hasegawa, Hirotaka Okamoto & Masaya Kawasumi, (2011, 11 de junio). Development and applications of polyolefin and rubber clay nanocomposites. *Revista Polymer Journal*, *Volumen 43*, pp. 583–593.
- [13] Robert D. Leaversuch, (2011, Octubre). Nanocomposites broaden roles in automotive, barrier packaging, *Plastics Technology*. Recuperado el 11 de Mayo de 2014, de <http://www.ptonline.com/articles/nanocomposites-broaden-roles-in-automotive-barrier-packaging>.
- [14] Lilli Manolis Sherman, (2004, Noviembre). Chasing nanocomposites, *Plastics Technology*. Recuperado el 11 de Mayo de 2014, de <http://www.ptonline.com/articles/chasing-nanocomposite>.
- [15] PolyOne Introduces Maxxam® LST Compounds for Light, Stiff and Tough Applications. (2004, 9 de Marzo). Recuperado el 6 de Mayo de 2014, de <http://www.polyone.com/en-us/news/pages/ArchivedPressRelease.aspx?PRID=543>.
- [16] Noble Polymers Introduces Polypropylene-Based Nanocomposite. (2004, 16 de Enero). Recuperado el 7 de Mayo de 2014, de <http://www.netcomposites.com/news/noble-polymers-introduces-polypropylene-based-nanocomposite/1919>.
- [17] Commercial nanocomposites and nanoclays. (2005). Revisado el 11 de Abril de 2014, de <http://www.nanocompositech.com/commercial-nanocomposites-nanoclays.htm>.
- [18] Rakesh K. Gupta, Elliot Kennel & Kwang-Jea Kim. (2009). The Incorporation of Nanomaterials into Polymer Media. En Taylor & Francis Group (Eds.) *Polymer Nanocomposites Handbook*. (pp. 21-44). Florida: CRC Press.
- [19] Guoqiang Qian, Jae Whan Cho & Tie Lan, (2008). Preparation and Properties of Polyolefin Nanocomposites. *Nanocor Technical Papers*. Consultado el 12 de Abril de 2014, de http://www.nanocor.com/tech_papers/properties_polyolefin.asp.
- [20] Aaron L. Wagner, Sarah Cooper & Michael Riedlinger, (2005). 7. Natural nanotubes enhance biodegradable and biocompatible nanocomposites; Nanotubes in halloysite clay may provide increased strength and new capabilities for consumer product, packaging, medical, and other applications, *Revista Industrial Biotechnology*, *Vol. 1, No. 3*, pp. 190-193.
- [21] Scott SL, et al. (2008). Highly dispersed clay-polyolefin nanocomposites free of compatibilizers, via the in situ polymerization of alpha-olefins by clay-supported

catalysts. Consultado el 16 de Abril de 2014, de <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18802524>.

- [22] Serrano Carlos (Mayo de 2014). ¿Qué son los agentes compatibilizantes para polímeros inmiscibles y cómo funcionan? Consultado el 11 de Septiembre de 2014, de <http://www.plastico.com/temas/Que-son-los-agentes-compatibilizantes-para-polimeros-inmiscibles-y-como-funcionan+3031500>.
- [23] F. N. Cogswell, *Polymer Melt Rheology: A Guide for Industrial Practice: Godwin*, London (1981). Pagina 6
- [24] K. Walters, *Rheometry*, Chapman an Hall, London (1975).
- [25] Donald R. Askerland, Pradeep P. Fulay & Wendelin J. Wrigth (2011). *Ciencia e ingeniería de materiales (Sexta edición)*. México: Cengage Learning.
- [26] García Quesada, Juan C. (2008, 8 de enero). *Reología, Tema 5. Técnicas Reométricas*, pp 3-8.