



UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR
DECANATO DE ESTUDIOS PROFESIONALES
COORDINACIÓN DE INGENIERÍA DE MATERIALES

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE MEZCLAS DE PEUAPM
RECICLADO CON POLIETILENOS DE ALTA DENSIDAD**

Por:

María Gabriela Silva Matamoros

TRABAJO FINAL DE GRADO

Presentado ante la ilustre Universidad Simón Bolívar como requisito parcial para optar
por el título de ingeniero de materiales

Sartenejas, Septiembre 2015



UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR
DECANATO DE ESTUDIOS PROFESIONALES
COORDINACIÓN DE INGENIERÍA DE MATERIALES

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE MEZCLAS DE PEUAPM
RECICLADO CON POLIETILENOS DE ALTA DENSIDAD**

Por:

María Gabriela Silva Matamoros

Realizado con la asesoría de:

Tutor: Prof. Jeanette González

Co-Tutor: Prof. Natalia León

TRABAJO FINAL DE GRADO

Presentado ante la ilustre Universidad Simón Bolívar como requisito parcial para optar
por el título de ingeniero de materiales

Sartenejas, Septiembre 2015



UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR
VICERRECTORADO ACADÉMICO
DECANATO DE ESTUDIOS PROFESIONALES
Coordinación de Ingeniería de Materiales

ACTA DE EVALUACION DE PROYECTO DE GRADO

Código de la asignatura: EP
Nombre del estudiante: *MARÍA GABRIELA SILVA MATAMOROS* Fecha: *10/09/2015*
Título del proyecto: *ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE MEZCLAS DE PEVAPM RECICLADO CON POLIÉTILENOS DE ALTA DENSIDAD* Carnet: *07-41560*
Tutor: Prof. *JEANETTE GONZALEZ*
Jurados: Profesores

APROBADO REPROBADO
Observaciones:

El jurado examinador, **por unanimidad**, considera el proyecto de grado merecedor de la mención especial SOBRESALIENTE:

SI NO
En caso afirmativo, justifique su decisión en estricto cumplimiento del documento "Criterios para otorgar la mención especial en proyectos de grado y pasantías largas e intermedias" (ver al dorso):

Rosistulativa Arsenazal
Prof. Nombres y Apellidos
Jurado

Rosa A. Cepallos?
Prof. Nombres y Apellidos
Jurado

JEANETTE GONZALEZ
Prof. Nombres y Apellidos
Tutor Académico

A. H. Q.
Prof. Nombres y Apellidos
Co-Tutor

Alfonso Marco Gonzalez
Prof. Nombres y Apellidos
Jurado

Nota: Colocar los sellos de los respectivos Departamentos Académicos. Para jurados externos usar el sello de la Coordinación Docente. Este documento debe entregarse sin enmiendas.

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE MEZCLAS DE PEUAPM RECICLADO CON POLIETILENOS DE ALTA DENSIDAD

Realizado por:

María Gabriela Silva Matamoros

RESUMEN

Los materiales poliméricos han tomado gran importancia en la vida cotidiana de las personas. Esto ha causado un incremento de la cantidad de residuos sólidos que generan la contaminación ambiental. Con este trabajo se lograría plantear una forma de reciclar y procesar el PEUAPM, que es un residuo que se ha convertido en un problema para Empresas Polar C.A., debido a que es la viruta proveniente de procesos de mecanizado. Se estudiaron las propiedades de mezclas de PEAD (uno de grado comercial soplado y otro de grado inyección) con PEUAPM reciclado en proporciones de 90/10, 80/20 y 70/30. Los materiales puros y las mezclas se prepararon en fundido en una extrusora de doble tornillo contrarrotante a 200° C y las propiedades se evaluaron mediante ensayos de tracción, Reometría dinámica, ensayos de abrasión, Espectroscopía Infrarroja (IR) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Los resultados mostraron que todas las mezclas exhibieron un aumento en la resistencia a la abrasión respecto a los polietilenos puros. Por otra parte, se obtuvieron pocas variaciones en las propiedades físicas y mecánicas de las mezclas (E , σ_y y ϵ_r) respecto a los polímeros base. En los ensayos de reometría dinámica se encontró un aumento de la viscosidad con el contenido de PEUAPM mientras que por microscopía electrónica de barrido se logró observar la fase dispersa de PEUAPM, la cual presentaba una interfase con buena adhesión producto de una posible alta compatibilidad entre los componentes de las mezclas. Mediante los resultados obtenidos se puede concluir que los PEAD utilizados pueden servir para procesar y reciclar de forma eficiente el PEUAPM sin provocar la pérdida de propiedades del material.

DEDICATORIA

A mis padres, Carmen y Gil por haber estado siempre presente apoyándome a lo largo de mi carrera, por creer en mí, por su apoyo, cariño y por haber luchado a mi lado para que continuara mis estudios. A mi hermana por haber compartido día tras día mis temores y alegrías.

A mi mamá Telma, mi mamá Hilda y mi tía Cirila que aunque ya no están físicamente conmigo, siempre estarán en mi corazón.

¡Los quiero mucho!

AGRADECIMIENTOS

Ante todo, agradezco a Dios por estar siempre a mi lado y darme la fuerza para continuar.

Mi mamá, mi papá y mi hermana por estar presentes, por su apoyo y por su confianza.

A Alejandro Kulczar, gracias por sacar tiempo para ayudarme y por alegrarme en tiempos difíciles.

A la Profesora Natalia León, le agradezco por guiarme, apoyarme y aconsejarme en esta última etapa de mi carrera.

A la Profesora Jeanette González por guiarme y por su disposición para ayudarme con mis dudas en todo momento.

Al ingeniero Héctor Rojas, gracias por guiarme en la elaboración de este trabajo.

A Próspero Soto, por su colaboración y por siempre tener una sonrisa y voluntad para ayudarme.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	III
DEDICATORIA.....	IV
AGRADECIMIENTOS.....	V
ÍNDICE DE TABLAS.....	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	IX
ÍNDICE DE ABREVIATURAS.....	XII
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I.....	4
1.1 Poliétilenos.....	4
1.2 Poliétilenos de alta densidad (PEAD).....	5
1.3 Poliétilenos de ultra alto peso molecular (PEUAPM).....	6
1.3.1 Degradación del PEUAPM.....	6
1.4 Mezclas.....	7
1.4.1 Miscibilidad.....	7
1.4.2 Mezclado dispersivo y mezclado distributivo.....	8
1.5 Polímeros compuestos.....	8
1.6 Propiedades.....	9
1.6.1 Resistencia a la abrasión.....	9
1.6.2 Espectroscopía Infrarroja de polietilenos.....	9
1.6.3 Ensayos de tracción.....	10
1.6.4 Reología de polímeros.....	12
1.7 Técnicas de procesamiento.....	13

1.7.1 Moldeo por compresión	13
1.7.2 Proceso de extrusión	14
1.7.3 Microscopio electrónico de barrido (MEB).....	15
1.8 Reciclaje.....	16
CAPÍTULO II.....	17
2.1 Materiales	17
2.1 Preparación de muestras	18
2.2.1 Preparación de mezclas.....	18
2.2 Ensayos	20
CAPÍTULO III	24
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	24
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	50
BIBLIOGRAFÍA.....	52
ANEXOS.....	56

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2. 1 Especificaciones técnicas de los polímeros usados en el estudio (*)	17
Tabla 2. 2 El perfil de temperaturas y velocidad empleada en la extrusora	19
Tabla 2. 3 El perfil de temperaturas y velocidad empleada en la extrusora para el PEAD 2908APUV	19

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1. Unidad repetitiva de polietilenos ^[5]	4
Figura 1. 2 Celda unitaria ortorrómbica de polietilenos ^[8]	5
Figura 1. 3 Curva esfuerzo-deformación nominal ^[20]	11
Figura 1. 4 Deformación de un polímero semicristalino (a). (b)(c) Las laminillas se deslizan y se orientan en la dirección del esfuerzo, (d) las láminas se rompen en bloques más pequeños, (e) Los bloques cristalinos más pequeños se alinean en dirección preferencial ^[21]	12
Figura 1. 5. Reómetro de placas paralelas ^[23]	13
Figura 1. 6 Esquema de moldeo por compresión ^[8]	14
Figura 1. 7 Partes del tornillo de una extrusora ^[23]	14
Figura 1. 8. Interacciones de los electrones y la muestra en MEB ^[25]	15
Figura 2. 1 Viruta de PEUAPM	18
Figura 2. 2 Probeta de tipo Halterio utilizada en los ensayos de tracción	20
Figura 2. 3 Tipo de Probeta utilizada en los ensayos de abrasión	21
Figura 2. 4 Tipo de Probeta utilizada en los ensayos de Reometría Dinámica	22
Figura 3. 1. Espectroscopia infrarroja de PEAD 2908APUV y de sus mezclas con PEUAPM	25

Figura 3. 2. Espectroscopia infrarroja de PEAD 6200B y de las mezclas con PEUAPM	26
Figura 3. 3 Viscosidad en función de la Velocidad angular para el PEAD 6200B extruído y sus mezclas con PEUAPM ..	27
Figura 3. 4 Viscosidad en función de la Velocidad angular para el PEAD 2908APUV extruído y sus mezclas con PEUAPM.....	28
Figura 3. 5 Viscosidad en función de la Velocidad angular para el PEAD 6200B extruído y la mezcla de PEAD 2908APUV con 20% de PEUAPM.....	29
Figura 3. 6 Módulo de almacenamiento en función de la Velocidad angular para el PEAD 6200B extruído y sus mezclas con PEUAPM	30
Figura 3. 7 Módulo de almacenamiento en función de la Velocidad angular para el PEAD 2908APUV extruído y sus mezclas con PEUAPM	31
Figura 3. 8 Módulo de pérdidas en función de la Velocidad angular para el PEAD 6200B extruído y sus mezclas con PEUAPM.....	32
Figura 3. 9 Módulo de pérdidas en función de la Velocidad angular para el PEAD 2908APUV extruído y sus mezclas con PEUAPM.....	32
Figura 3. 10 Módulo de almacenamiento en función del módulo de pérdidas para el PEAD 6200B extruído y sus mezclas con PEUAPM	33
Figura 3. 11 Módulo de almacenamiento en función del módulo de pérdidas para el PEAD 2908APUV extruído y sus mezclas con PEUAPM.....	34
Figura 3. 12 Módulo de Almacenamiento y Módulo de Pérdidas en función de la Frecuencia angular (<i>Crossover</i>) para el PEAD 6200B puro y sus mezclas con PEUAPM. a) Puro, b) 90/10, c) 80/20, d) 70/30	35
Figura 3. 13 Módulo de Almacenamiento y Módulo de Pérdidas en función de la Frecuencia angular (<i>Crossover</i>) para el PEAD 2908 APUV puro y sus mezclas con PEUAPM. a) Puro, b) 90/10, c) 80/20, d) 70/30	36
Figura 3. 14 Módulo de Young de mezclas PEAD/PEUAPM y PEAD puros.....	37
Figura 3. 15 Esfuerzo a la fluencia de mezclas PEAD/PEUAPM y PEAD puros.	39
Figura 3. 16 Deformación a la fluencia de mezclas PEAD/PEUAPM y PEAD puros	40

Figura 3. 17 Esfuerzo a la ruptura de mezclas PEAD/PEUAPM y polímeros PEAD puros...	41
Figura 3. 18 Deformación hasta la ruptura de mezclas PEAD's/PEUAPM y PEAD's puros	42
Figura 3. 19. Porcentaje en peso perdido de los polímeros puros y de las mezclas estudiadas	43
Figura 3. 20 Mezcla con 10% de PEUAPM con matriz de PEAD2908APUV, con un aumento de 200X (a) y 500X (b).....	45
Figura 3. 21 Mezcla con 20% de PEUAPM con matriz de PEAD2908APUV, con un aumento de 200X (a) y 500X (b).....	45
Figura 3. 22 Modelo de difusión de cadenas presente en mezclas PEAD/PEUAPM ^[4]	46
Figura 3. 23 Mezcla con 30% de PEUAPM con matriz de 2908APUV, con un aumento de 200X (a) y 500X (b)	46
Figura 3. 24 Modelo de fractura propuesto en el estudio realizado por Boscoletto y sus colaboradores ^[2]	47
Figura 3. 25 Mezcla con 10% de PEUAPM con matriz de PEAD 6200B, con un aumento de 200X (a) y 500X (b)	47
Figura 3. 26 Mezcla con 20% de PEUAPM con matriz de PEAD 6200B, con un aumento de 200X (a) y 500X (b)	48
Figura 3. 27 Mezcla con 30% de PEUAPM con matriz de PEAD 6200B, con un aumento de 200X (a) y 500X (b)	49

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidad
PEUAPM	Polietileno de ultra alto peso molecular
°C	Grados centígrados
mm	Milímetros
cm	Centímetros
m	Metro
g	Gramos
min	Minuto
Tg	Temperatura de transición vítrea
σ_f	Esfuerzo de fluencia
ϵ_f	Elongación a la fluencia
σ_r	Esfuerzo a la ruptura
ϵ_r	Elongación a la ruptura
MPa	Mega-Pascal
IF	Índice de flujo

INTRODUCCIÓN

Los materiales poliméricos se caracterizan por poseer propiedades tanto físicas como químicas diferentes a otros materiales, por esa misma razón en la actualidad han tomado gran importancia en todo el mundo, debido a que el estudio de sus características ha permitido crear un sinnúmero de productos. Esta variedad de productos se ha logrado gracias a la cantidad de investigaciones que se han llevado a cabo en el área, con el fin de mejorar las propiedades de dichos polímeros.

Por tal motivo los polímeros han tomado protagonismo en muchos aspectos de la vida cotidiana de las personas. Esto ha causado un incremento de la cantidad de residuos sólidos que generan la contaminación ambiental. Nuevas líneas de investigación en el área de polímeros están dedicadas a evitar dicho incremento de la contaminación, con el desarrollo de nuevos materiales y de nuevas técnicas que permiten reciclar gran parte de los residuos plásticos.

Con este trabajo se lograría plantear una forma de reciclar y procesar el PEUAPM, que en este caso es un residuo que se ha convertido en un problema para Empresas Polar C.A., debido a que es la viruta proveniente de procesos de mecanizado de este material, empleado por la empresa para elaborar diferentes piezas de maquinarias. Además se pretende ampliar el conocimiento que se tiene acerca de este tipo de mezclas.

Las combinaciones de materiales poliméricos con los de la misma especie, son unas de las formas más estudiadas. En las mezclas binarias de materiales poliméricos, especialmente las que utilizan polietilenos, se han logrado grandes avances en la mejora de las propiedades físicas. Muchas investigaciones se han realizado sobre la combinación del PEUAPM con otro tipo de polietilenos, donde las propiedades alcanzadas se encuentran ligadas a las propiedades estructurales que posean los demás polietilenos.

En 1986, Kyu y Vadhar^[1] llevaron a cabo estudios de cocrystalización y miscibilidad de las mezclas de PEUAPM con PE's convencionales. Dichas muestras contenían 10 a 30% de PEUAPM. Los autores concluyeron tentativamente que, debido a la gran similitud de los

resultados reológicos entre los tres sistemas de mezcla, el PEUAPM puede ser miscible con los polietilenos convencionales en el estado fundido. Las mezclas con polietilenos lineales tienen una capacidad de cocrystalizar juntos mientras mezclas con polietilenos ramificados tienden a formar cristales separados.

Boscoletto y colaboradores ^[2] realizaron investigaciones sobre el comportamiento reológico y al impacto de mezclas de PEAD que contenían PEUAPM en proporciones entre 0 a 20% en el año 1995. Las mezclas fueron procesadas a una temperatura de 190 °C usando tres equipos diferentes. Estos estudios revelaron que hay disolución parcial y dimensiones de partícula de PEUAPM similares a las del polvo de PEUAPM nativo. Además, la evaluación de la viscosidad en fundido de las mezclas mostró un doble efecto del PEUAPM debido a su ligera disolución y a su presencia como material de relleno. El efecto de disolución fue validado tanto por el comportamiento de la resistencia al impacto (aumenta con la cantidad de PEUAPM disuelto) como por el estudio de cinética de cristalización mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En el año 2011, Lucas y colaboradores ^[3], realizaron un estudio sobre el desgaste abrasivo de mezclas de PEAD/PEUAPM, en las que se utilizaron composiciones de 10 a 30% de PEUAPM. Este estudio reveló que la pérdida volumétrica de las mezclas disminuyó al aumentar la concentración de PEUAPM y que las propiedades mecánicas de las mezclas eran mejores que las del PEAD puro. Los análisis térmicos no arrojaron una diferencia significativa entre las mezclas y el polímero puro. La MEB mostró que el PEUAPM está presente en el PEAD y crea una segunda fase con buena unión de los componentes en la interfase. También encontraron una relación inversa entre la pérdida volumétrica en el desgaste por abrasión de las muestras y el producto entre el esfuerzo y la deformación a la fluencia ($\sigma_y \epsilon_y$).

En otro estudio realizado previamente por Shen y colaboradores ^[4] en mezclas de PEAD/PEUAPM se encontró que las propiedades reológicas y físicas presentaban un comportamiento complejo a medida que se introducía el PEUAPM, lo cual dependía de la miscibilidad de dicho componente en el material base. Dicha miscibilidad se veía mejorada por una alta temperatura de fusión (HTM) y un posterior cizallamiento. Sin embargo, en estos estudios las propiedades físicas, reológicas y la morfología no fueron determinadas a profundidad.

Si bien se han realizado muchas investigaciones sobre mezclas de polietilenos convencionales con polietileno de ultra alto peso molecular, este trabajo presenta una forma de reciclar y procesar el PEUAPM realizando un análisis del comportamiento de estas mezclas cuando contienen 10, 20 y 30% de PEUAPM reciclado, esta vez tomando en cuenta dos tipos de polietilenos de alta densidad, uno grado inyección y otro grado extrusión-soplado, partiendo del mezclado en fundido de los componentes en un equipo convencional de procesamiento de polímeros (extrusora).

Para lograr lo expuesto anteriormente, se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- ✓ Determinar las propiedades reológicas de cada una de las mezclas de PEAD's/PEUAPM y establecer la influencia del porcentaje de PEUAPM en las mismas.
- ✓ Establecer las variaciones de resistencia mecánica y abrasión presentadas de acuerdo al tipo de PEAD utilizado, mediante la realización de ensayos de tracción y de abrasión.
- ✓ Determinar las características de la superficie de fractura de las mezclas, el grado de dispersión y la cohesión que se alcanza entre el PEUAPM y la matriz de PEAD, mediante caracterización óptica por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).
- ✓ Establecer las diferencias en las propiedades obtenidas entre las diversas proporciones de PEUAPM y entre los PEAD de diferente grado comercial.

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

1.1 Polietilenos

Los polietilenos son polímeros de adición que presentan una unidad repetitiva simple integrada por dos carbonos y cuatro hidrógenos unidos mediante enlace covalentes, como se muestra en la figura 1.1.

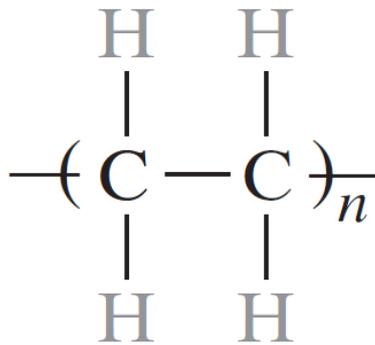


Figura 1. 1. Unidad repetitiva de polietilenos ^[5]

La flexibilidad de los enlaces hace que la T_g sea muy baja, poseen transiciones secundarias alrededor de -20°C y -130°C , y relajaciones β y γ . Presentan alta resistencia eléctrica, proporcionada por su estructura ya que tanto el carbono como el hidrógeno tienen una electronegatividad similar, provocando una baja polaridad. También poseen buenas propiedades como aislante térmico. Sin embargo, su temperatura de fusión es baja, se encuentra en un rango entre 108 y 130°C , por lo cual se limita la cantidad de aplicaciones del material a solo aquellas en las que no se manejen muy altas temperaturas ^{[6] [7]}.

El arreglo cristalino típico de estos polímeros es en celda ortorrómbica con una densidad de $0,98 \text{ g/cm}^3$ (Figura 1.2). La celda unitaria es rectangular con unas dimensiones de $a=7,41 \text{ \AA}$, $b= 4,94 \text{ \AA}$, y $c= 2,55 \text{ \AA}$. La distancia “c” representa la distancia repetitiva de la cadena y a su vez es la distancia extendida de zig-zag de la cadena ^[8].

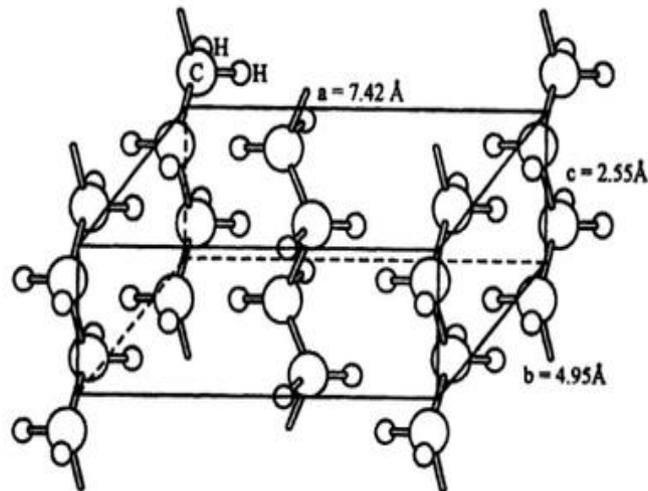


Figura 1. 2 Celda unitaria ortorrómbica de polietileno ^[8]

Los polietilenos consisten en alcanos de tipo $C_{2n}H_{2n+2}$ donde n es el grado de polimerización. Dicho grado se encuentra dentro de un rango de 100 hasta 250000 o mayor, por lo cual se obtienen pesos moleculares que van desde 1400 hasta más de 3500000 g/mol. La diferencia de los diversos polietilenos radica en la cantidad y longitud de ramificaciones que modifican la naturaleza del material ^[9].

1.2 Polietilenos de alta densidad (PEAD)

Este tipo de polietilenos presenta una cadena principal completamente lineal, con lo que se logra un material con un alto grado de cristalinidad y una alta densidad, que se encuentra dentro de un rango de $0,94$ a $0,97 \text{ g/cm}^3$ ^[9].

Un factor determinante en las propiedades de los polietilenos son las ramificaciones que existen en la cadena principal. Es así como se deben considerar los medios de producción de estos materiales. Los polietilenos de alta densidad se obtienen con catalizadores Ziegler-Natta, con los cuales se logra un material con pocas y cortas ramificaciones, lo que se traduce en una distribución de peso molecular estrecha.

El proceso de polimerización requiere menor temperatura y mayor presión comparado con los de los polietilenos de baja densidad. Cabe destacar que este tipo de polímeros presenta un peso molecular entre 50000 a 300000 g/mol ^[6]. En la actualidad se están comenzando a usar catalizadores metalocénicos también para producir este tipo de polietilenos. Son utilizados para realizar contenedores de comida y detergentes, bolsas para basura, tanques de almacenamiento, entre otros.

1.3 Polietilenos de ultra alto peso molecular (PEUAPM)

Es un subproducto del PEAD debido a que es obtenido mediante un proceso similar. Presenta un peso molecular muy alto, en un rango comprendido entre 3 a 6 millones g/mol. Debido a su alto peso molecular se dificulta la fusión, a tal punto que este puede llegar a degradarse antes de fluir ^[5]. Desde 1950, en un amplio rango de aplicaciones industriales, las propiedades del PEUAPM se han venido explotando gracias a sus características como: la resistencia al impacto, la inercia química y la resistencia a la abrasión ^[6].

La cristalinidad de este tipo de polietileno se encuentra alrededor de 45 y 55%. La amplia longitud de sus cadenas conlleva a que las regiones cristalinas y amorfas estén conectadas ya que, una misma cadena polimérica de PEUAPM, puede atravesar varios dominios cristalinos y amorfos ^[10]. Este material es utilizado para realizar dispositivos protésicos, guías de equipos mecánicos, etc.

1.3.1 Degradación del PEUAPM

Las reacciones de entrecruzamiento y la degradación del PEUAPM se rigen por la reacción de radicales libres. Para que dichas reacciones se lleven a cabo, los radicales libres deben ser inducidos en el material, ya sea por descomposición térmica de hidroperóxido o por radiación de alta energía, generando la escisión de enlaces debido a que se producen radicales alquílicos ^[9].

Muchos polímeros se degradan por escisión, es decir, por la ruptura de los enlaces de la cadena molecular. Esto trae como consecuencia una separación de los segmentos de cadena en dicho punto, por lo cual se disminuye el peso molecular del material ^[11].

La degradación térmica hace referencia a escisiones de cadena que se producen por altas temperaturas, dando lugar, en algunos casos, a reacciones químicas en las cuales se producen gases. La degradación se hace evidente en la pérdida de peso molecular. La resistencia de un polímero a la degradación se denomina estabilidad térmica y está relacionada con la cantidad de energía presente en el enlace entre los componentes del material, como por ejemplo, el enlace carbono-hidrógeno (C-H) y carbono-flúor (C-F), donde la energía de enlace del último es mayor que el primero, por lo cual más estable térmicamente ^[12].

1.4 Mezclas

El estudio de mezclas de polímeros ha venido tomando cada vez mayor interés a nivel tecnológico e industrial, ya que proporcionan una gran cantidad de ventajas que van desde la propia mejora del material en cuanto al perfeccionamiento de sus propiedades físicas como químicas hasta mejoras en la procesabilidad, permitiendo al fabricante producir más y mejores productos a bajo costo.

Generalmente las mezclas se realizan entre polímeros que son inmiscibles con lo cual se generan morfologías no homogéneas y de poca adhesión entre los componentes. Una vez que se logra controlar y estabilizar este último factor con uniones físicas o químicas en las interfases de las regiones heterogéneas, se obtienen mejores propiedades en las mezclas ^[13].

1.4.1 Miscibilidad

Según la miscibilidad de los componentes las mezclas se pueden dividir en dos tipos:

- Mezclas miscibles: son aquellas en las que los componentes se dispersan de tal manera que no existe una diferencia apreciable entre los dos componentes.
- Mezclas inmiscibles: son aquellas en las que hay disgregación de las fases. En el caso de las mezclas de polietilenos, estas son inmiscibles y a su vez compatibles al ser extruidas ^[14]. La compatibilidad está asociada a las mezclas inmiscibles, en las que los materiales puros se conjugan de tal forma que el material resultante conserva o mejora propiedades de los componentes puros ^[15].

1.4.2 Mezclado dispersivo y mezclado distributivo.

Para garantizar un buen mezclado se debe mantener un balance entre los dos tipos de mezclado:

- Mezclado dispersivo: ruptura de los componentes de la mezcla en partes de menor dimensión.
- Mezclado distributivo: separar las fases en una mezcla de modo que el producto final sea homogéneo.

Uno de los equipos para realizar mezclas de polímeros son las extrusoras de doble tornillo. Los tornillos de la extrusora se encuentran diseñados de tal manera que contienen elementos dispersivos y distributivos. La dispersión se logra gracias a la pequeña tolerancia entre el cilindro y los filetes del tornillo, la cual genera el rompimiento de los aglomerados mientras que en el canal se crean patrones de flujo con vórtices que ayudan al mezclado distributivo. De forma general, los elementos dispersivos restringen el flujo para lograr así la disminución de la cantidad de aglomerados de gran tamaño al pasar por dicha restricción ^[14]. La buena dispersión y distribución de componentes de la mezcla depende de la viscosidad y de altas fuerzas de corte.

1.5 Polímeros compuestos

Un material compuesto es un sistema integrado por dos o más materiales que son distinguidos a mayores escalas físicas (alrededor de 10^{-6} m) y se encuentran unidos a nivel atómico o molecular ^[16]. Las cargas añadidas a los polímeros pueden ser de relleno o reforzantes. Según lo establecido en la norma ASTM D-883 de la American Society for Testing and Materials, un relleno se define como un material que se incorpora para modificar características como estabilidad o reducción de costos. Según la misma norma, los rellenos son generalmente de poco tamaño. Por otra parte, los materiales reforzados son definidos como materiales que poseen propiedades superiores a la resina base, como resultado de la incorporación de cargas de relleno de alta resistencia en esta matriz ^[17].

La resistencia mecánica de los materiales compuestos depende de las fuerzas interfaciales de van der Waals y la efectividad del relleno dependerá de la naturaleza del enlace entre el material y el relleno. Hay algunas teorías que describen el efecto de rellenos en los polímeros

y están basadas en la teorías de Einstein, en las cuales se demuestra que la viscosidad (η_0) en un fluido newtoniano viscoso va en aumento cuando se suspenden partículas esféricas de poco tamaño, rígidas e inertes entre ellas. La movilidad de segmentos de un material polimérico disminuye al añadir un relleno^[18].

1.6 Propiedades

1.6.1 Resistencia a la abrasión

El ensayo de abrasión mide la resistencia de un material a ser extraído o arrancado al rozar con otra superficie. Este consiste básicamente en el rayado del material al estar en contacto con un papel abrasivo, sometiendo de esa forma al material a un alto rozamiento. El grado de abrasión se determina por la pérdida en peso que se ocasiona debido al desgaste que se produce. Se ha determinado que la resistencia a la abrasión está determinada por la viscoelasticidad de los polímeros^[8].

1.6.2 Espectroscopía Infrarroja de polietilenos

El infrarrojo comprende un rango amplio del espectro de luz a una frecuencia entre 14000 y 10 cm^{-1} . Sin embargo, solo en el infrarrojo clásico ($4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$) es posible estudiar los cambios vibracionales de los grupos funcionales presentes en las moléculas. Para que ocurran las absorciones debe ocurrir cambio dipolar de las moléculas, razón por la cual la técnica es usada principalmente para caracterizar compuestos orgánicos^[19].

Existen 12 bandas del espectro infrarrojo que dependen del número de unidades en la unidad repetitiva traslacional del cristal. En el caso del polietileno esta es posible visualizarla debido a que este polímero logra empaquetarse fácilmente, por lo que se crea una interacción entre las celdas vecinas o adyacentes, con lo cual existe un número doble de modos normales en las que una unidad interacciona con otra. Por simetría se dictarán los modos activos o no en el espectro infrarrojo, se observarán bandas adicionales y desdoblamiento por el efecto cristalino. Los dobletes comunes que se presentan en el rango de $733\text{-}721\text{cm}^{-1}$ en el polietileno son debidos al desdoblamiento por el efecto cristalino^[7].

1.6.3 Ensayos de tracción

Una de las técnicas más utilizadas para evaluar o determinar las propiedades mecánicas de los materiales es a través de ensayos de tracción. Este ensayo consiste en aplicar una carga a un extremo de una probeta a una velocidad constante y con otro extremo fijo, cumpliendo lo establecido en las normas internacionales dispuestas para tal fin. En dichos ensayos se logra apreciar la curva carga-desplazamiento que posteriormente se convierte en las curvas de Esfuerzo-Deformación ^[20].

El ensayo de tracción consiste en medir la resistencia que impone el material a una fuerza aplicada gradualmente sobre él. En una máquina de ensayos universales se coloca una probeta del material a evaluar, se somete la misma a una deformación uniaxial (ϵ) y se registra la fuerza que impone el material (F). Esto permite calcular los esfuerzos y deformaciones de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

Esfuerzo ingenieril, σ [MPa]

$$\sigma = F/A_0$$

Ecuación 1.1

Donde F es la fuerza o carga aplicada y A_0 es el área transversal inicial de la probeta

Deformación ingenieril, ϵ

$$\epsilon = \frac{L_f - L_0}{L_0} = \frac{d}{L_0}$$

Ecuación 1.2

Donde L_f es la longitud final, d es desplazamiento medido por el extensómetro y L_0 es la longitud inicial medida por el extensómetro. En la figura 1.3 se presenta una curva típica Esfuerzo-Deformación

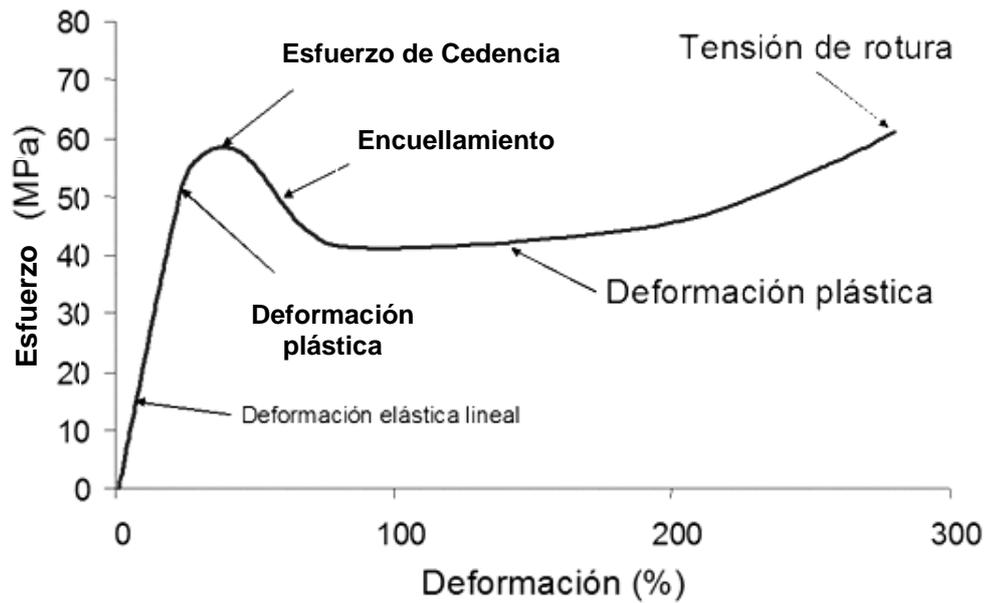


Figura 1. 3 Curva esfuerzo-deformación nominal ^[20]

En la curva Esfuerzo-Deformación se puede apreciar (a bajas deformaciones) una conducta lineal en la cual se puede hallar el módulo de Young (o módulo elástico, E), a partir de la pendiente de la curva en dicha zona. Esta región cumple con lo establecido en la Ley de Hooke.

$$\sigma = E \cdot \epsilon$$

Ecuación 1.3

Mediante este tipo de ensayos se puede obtener información sobre:

- Esfuerzo de fluencia o cedencia (σ_f): valor máximo de la curva Esfuerzo-Deformación, el cual representa un punto en el cual comienza la deformación plástica o irreversible.
- Esfuerzo y deformación hasta la ruptura. Punto en el cual la probeta fractura ^[20].

Una vez que el material al ser estirado pasa el punto máximo de esfuerzo, se aprecia una disminución del esfuerzo en lo que se denomina formación de cuello, en esta etapa la probeta (en un lugar localizado) adelgaza su área transversal. Las propiedades mecánicas de los materiales poliméricos están estrechamente relacionadas con la velocidad del ensayo y la

temperatura del mismo, así como del grado de cristalinidad, las ramificaciones y el peso molecular del polímero.

Luego de la formación del cuello, se inicia la propagación del mismo. Este proceso conlleva a un aumento de la longitud y continúa hasta que se ha consumido toda la sección trasversal del centro de la probeta. Esta etapa se denomina deformación en frío.

Cabe destacar que una vez que avanza el estiramiento en frío, se observa un aumento en el esfuerzo. Esto se debe principalmente a que se está produciendo un endurecimiento por deformación en el que las cadenas del polímero se van alineando en la dirección de estiramiento. En este proceso puede ocurrir una cristalización. Finalmente, una vez que las cadenas están completamente alineadas, se alcanza la ruptura del material (Figura 1.4)

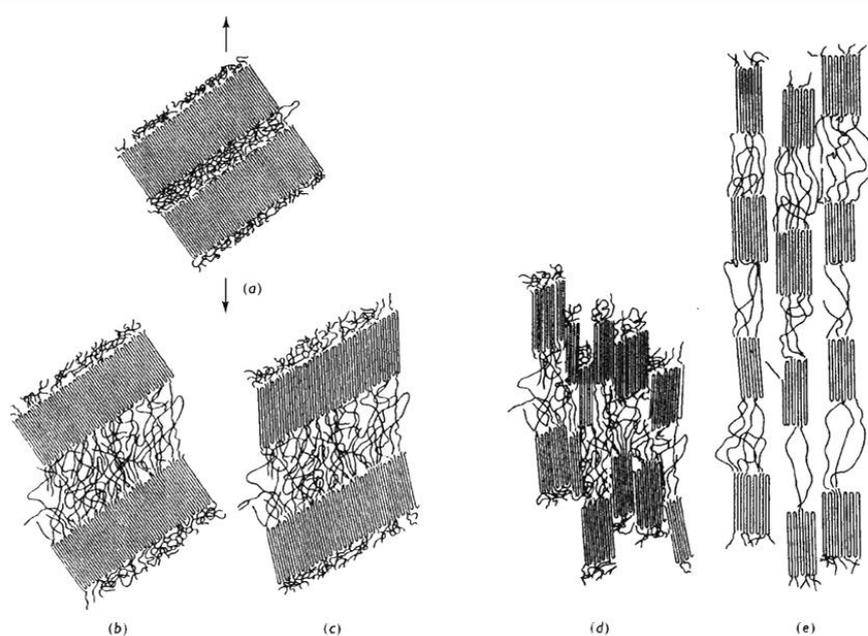


Figura 1. 4 Deformación de un polímero semicristalino (a). (b)(c) Las laminillas se deslizan y se orientan en la dirección del esfuerzo, (d) las láminas se rompen en bloques más pequeños, (e) Los bloques cristalinos más pequeños se alinean en dirección preferencial ^[21]

1.6.4 Reología de polímeros

Un reómetro es un instrumento que se utiliza para determinar parámetros viscoelásticos de fluidos. El reómetro de placas paralelas, tal como se ilustra en la figura 1.7, se refiere a dos placas dispuestas horizontalmente y paralelas entre las cuales se coloca el material. Una de las

placas (generalmente la inferior) se mantiene fija mientras que la otra gira con una velocidad angular w (rad/s).

Mediante esta conformación se logran mayores espacios entre las superficies de corte, lo cual permite introducir partículas de mayor tamaño, esto comparado con otras conformaciones como las de cono y placa. La ventaja de la conformación de placas paralelas es que los parámetros reológicos en el flujo oscilatorio son más precisos^[22].

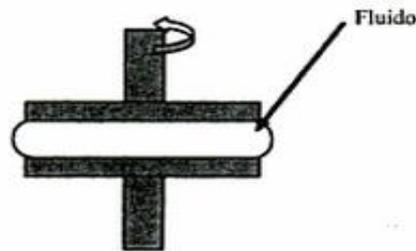


Figura 1. 5. Reómetro de placas paralelas^[23]

1.7 Técnicas de procesamiento

1.7.1 Moldeo por compresión

El moldeo por compresión (Figura 1.5) es uno de los métodos más antiguos que se utiliza comúnmente para conformar materiales poliméricos. Este proceso consiste básicamente en colocar el material entre dos piezas de un molde que posteriormente será calentado y cerrado aplicando presión. Bajo estas condiciones el material se vuelve viscoso y toma la forma del molde^[5].

En este proceso, una de las partes del molde se encuentra detenida o fija mientras que la otra es móvil. La temperatura y la presión de moldeo dependerán de las propiedades reológicas del material. Cabe destacar que el material se coloca en exceso entre las partes del molde para asegurar el llenado completo del mismo. El material sobrante (rebaba) se retira posteriormente^[8].

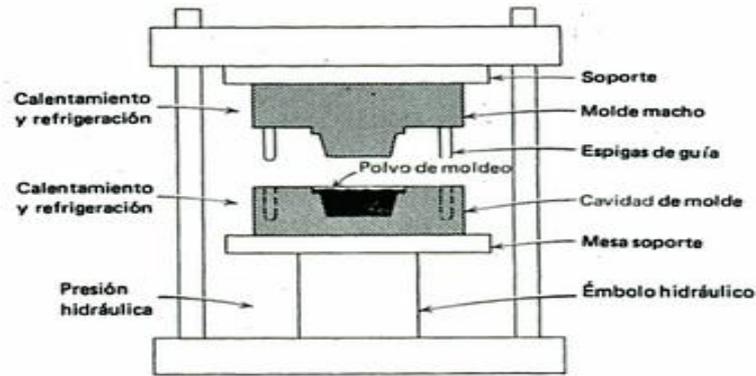


Figura 1. 6 Esquema de moldeo por compresión [8]

1.7.2 Proceso de extrusión

En este proceso el material en estado fundido es forzado a pasar a través de un orificio muy pequeño (boquilla), el cual posee una sección transversal definida que dará la forma al extrudado, obteniéndose un producto largo y continuo con una sección transversal constante dada por la boquilla [23].

Los componentes principales de la extrusora son el cilindro y el tornillo giratorio. Este último se encarga de arrastrar el material hacia la salida (boquilla). En un principio se utilizan calentadores para fundir el material. Posteriormente por efecto del tornillo, debido al trabajo mecánico y el cizallamiento, se genera el calor necesario como para mantener el material en estado fundido. En algunas ocasiones es preciso enfriar externamente para extraer el exceso de calor producido por dicho calentamiento [23]. En la figura 1.6 se muestra el esquema de las partes del tornillo de una extrusora.

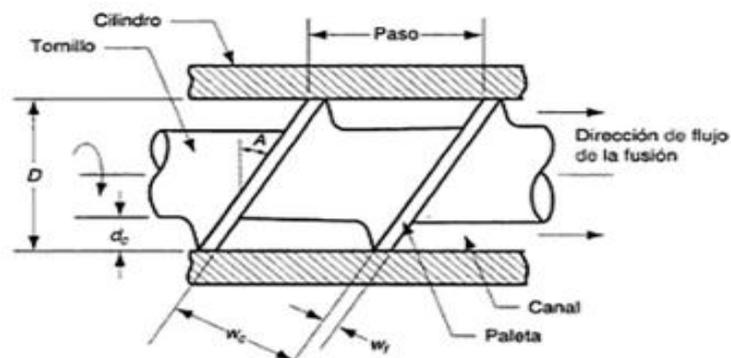


Figura 1. 7 Partes del tornillo de una extrusora [23]

Las extrusoras doble tornillo son aquellas que poseen dos tornillos, los cuales pueden rotar en una misma dirección (co-rotantes) o en direcciones opuestas (contra-rotantes). Consisten en secciones con elementos que generan tanto el mezclado dispersivo como el distributivo, donde la disposición de dichos elementos varía de acuerdo con la aplicación específica. [24]

1.7.3 Microscopio electrónico de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido utiliza un fino haz de electrones para explorar la muestra y conseguir la formación de una imagen. Los tipos de imágenes que se pueden obtener son variadas y dependen, básicamente, de las señales que se producen por la interacción entre los electrones y la muestra. Cuando un haz de electrones choca con una muestra, penetra en ella. En la área de penetración, se crea una zona tridimensional donde interaccionan los electrones del haz y los átomos de la muestra.

En esta zona se pueden emitir siete tipos de señales fundamentales: electrones transmitidos, electrones retrodispersados, electrones secundarios, fotones, electrones de Auger, corriente de espécimen y rayos X. [25] En la figura 1.8 se muestran las distintas interacciones de los electrones al impactar la muestra. Este método se utiliza con el objetivo de analizar la superficie de un material. Además permite apreciar las características de la superficie de fractura mediante la cual se puede evaluar la distribución y tamaño de las partículas [26].

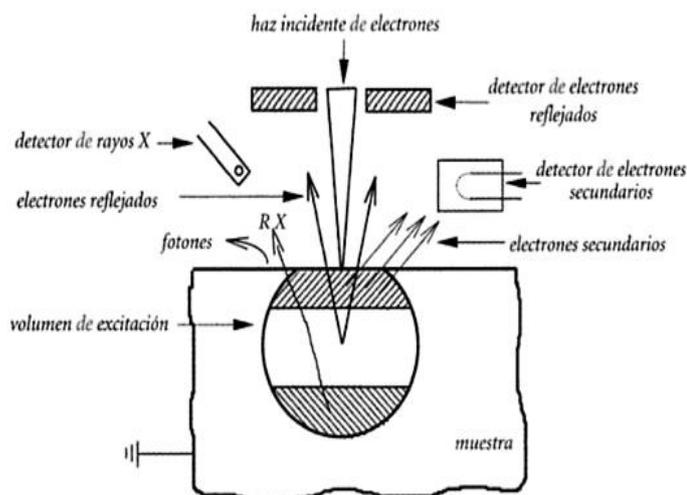


Figura 1. 8. Interacciones de los electrones y la muestra en MEB [25]

1.8 Reciclaje

Los materiales poliméricos han tomado gran importancia en muchos aspectos de la vida cotidiana de las personas. Esto ha causado un incremento de la cantidad de residuos sólidos que producen la contaminación del ambiente.

Mediante el reciclaje se logra disminuir la cantidad de material contaminante, con lo cual se consiguen conservar por más tiempo los recursos más preciados para la vida. El tratamiento primario de reciclaje consiste en operaciones mecánicas para obtener un producto de similares características que el producto original. Este reciclado se aplica para el aprovechamiento de recortes de las plantas de producción y transformación, y corresponde a un porcentaje muy reducido de los denominados residuos plásticos ^[27]. El reciclaje involucra la reducción, reutilización y reciclaje de los residuos, esto permite el máximo aprovechamiento de los recursos sin dañar el Medio Ambiente.

CAPÍTULO II

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Los materiales utilizados para este estudio fueron tres polietilenos: Polietileno de Alta Densidad grado soplado (PEAD 6200B), Polietileno de Alta Densidad grado inyección (PEAD 2908APUV) y Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM).

El PEUAPM utilizado proviene de la viruta que se genera al mecanizar piezas de maquinarias en Empresas Polar C.A., convirtiéndose en un verdadero problema para la empresa debido a que se acumulan grandes cantidades que ocupan mucho espacio. Para el momento en que se efectuó el trabajo no se pudieron realizar ensayos al PEUAPM, ya que es altamente viscoso y se degradaba al tratar de fundirlo. En la tabla 2.1 se muestran algunas especificaciones de estos materiales:

Tabla 2. 1 Especificaciones técnicas de los polímeros usados en el estudio ^{[28] [29]}

Material	Nombre comercial	Grado	IF (g/10 min)	Densidad (g/cm ³)	E flexión (MPa)	σ_f (MPa)	ϵ_f (%)	σ_r (MPa)
PEAD	VENELENE 6200B	Soplado	0,4	0,958	1100	28	>1200	26
PEAD	VENELENE 2908APUV	Inyección	10,50	0,960	1000	27	>1200	23
PEUAPM*	1000 UV Estabilizado	-	-	0,94	800	40	300	-

* Material reciclado Empresas Polar



Figura 2. 1 Viruta de PEUAPM

2.1 Preparación de muestras

2.2.1 Preparación de mezclas

Se realizaron mezclas de las siguientes composiciones:

- ✓ PEAD 6200B/PEUAPM: 90/10, 80/20 y 70/30
- ✓ PEAD 2908APUV/ PEUAPM: 90/10, 80/20 y 70/30

2.2.1.1 Mezclado: en una primera etapa se mezclaron los componentes de las mezclas en una concentración de 50/50 a temperatura ambiente en una bolsa manteniendo movimientos aleatorios por cierto tiempo, tras los cuales se podía observar una mezcla más homogénea con buena dispersión de los componentes. Posteriormente, esta mezcla física se hizo pasar por una extrusora de doble tornillo contrarrotante marca Werner&Pfliderer con el perfil de temperatura y velocidad de rotación que se indican en la tabla 2.2.

El producto de este proceso fue granulado en un equipo marca Berlyn. A esta mezcla se le denominó patrón (M_p). Dicha mezcla fue diluida para obtener las concentraciones descritas en el apartado anterior, tomando parte de la mezcla patrón y uniéndola con PEAD puro tal como se indica las ecuaciones 2.1 y 2.2.

$$M_p = (M_{de} * \%M_d)$$

Ecuación 2.1

Donde M_p son los gramos de mezcla patrón necesaria para realizar las proporciones, M_{de} , los gramos de la mezcla que se deseaba obtener de una determinada composición y $\%M_d$ es el porcentaje de PEUAPM que la mezcla debía tener.

$$C_1/C_2 = (2 * M_p) + M_m$$

Ecuación 2.2

Donde C_1 y C_2 son las proporciones requeridas PEAD y PEUAPM, respectivamente y M_m , son los gramos de PEAD puros que se agregaron para completar la cantidad de mezcla necesaria para realizar los ensayos (ver ejemplo de cálculo en Anexo A).

2.2.1.2 Mezclado en fundido: se realizó un mezclado manual y se pasó a la extrusora para realizar el mezclado en fundido en las diversas proporciones. Se obtuvieron 2 kg de cada mezcla de PEAD6200B/PEUAPM. El proceso se realizó de igual forma para las otras mezclas en la cuales se obtuvo 1 kg de PEAD2908APUV/PEUAPM de cada una. El perfil de temperaturas empleado se muestra en la tabla 2.2, donde la alimentación se encuentra en la zona 1 y la boquilla en la zona 5. Se utilizaron dichas condiciones para extruir todas las mezclas y el PEAD6200B puro, mientras que para el PEAD 2908APUV puro se utilizaron las temperaturas mostradas en la tabla 2.3, para el evitar el chorreo por la alta fluidez de este material. Cabe destacar que el proceso de mezclado mencionado anteriormente se realizó en dos etapas para facilitar el procesamiento del PEUAPM en la extrusora y evitar la degradación del PEUAPM.

Tabla 2. 2 Perfil de temperaturas y velocidad empleada en la extrusora para el PEAD 6200B y las mezclas

Temperaturas (°C)					Velocidad (rpm)
Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	
150	200	210	210	210	100

Tabla 2. 3 Perfil de temperaturas y velocidad empleada en la extrusora para el PEAD 2908APUV

Temperaturas (°C)					Velocidad (rpm)
Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	
130	150	180	180	100	60

2.2 Ensayos

2.3.1 Ensayos de tracción

Se realizaron placas moldeadas por compresión en una prensa marca Carver, INC, modelo 4122. Entre dos placas lisas de acero recubiertas con teflón se colocaron $26,0 \pm 0,1$ g de material dentro de un marco del mismo material de las placas antes mencionadas, con la finalidad de obtener espesores homogéneos en las láminas de material. Para realizar las láminas se empleó el siguiente ciclo de moldeo a una temperatura de 200°C :

- ✓ 30 segundos de calentamiento a cero toneladas
- ✓ 30 segundos a una fuerza de 3 toneladas
- ✓ 3 segundos de desgasificación a cero toneladas
- ✓ 30 segundos a una fuerza de 3 toneladas

Posteriormente, las placas fueron enfriadas rápidamente en agua a temperatura ambiente (aprox. 25°C). Las probetas para el ensayo de tracción fueron obtenidas usando un troquel Gibitre instruments, según norma ASTM D412 TP. Se obtuvieron probetas de tipo Halterio de aproximadamente 4cm de largo, 6 mm de ancho y 1,6 mm de espesor en la sección del cuello.



Figura 2. 2 Probeta de tipo Halterio utilizada en los ensayos de tracción

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo haciendo uso de la máquina de ensayos universales marca Lloyd instruments, modelo easy test EZ20. Dichos ensayos se realizaron

siguiendo lo establecido en la norma ASTM D 638, a una velocidad de ensayo de 50 mm/min, una separación entre mordazas de 65 mm y con un mínimo de 7 probetas por mezcla.

2.3.2 Ensayo de abrasión

Se realizaron placas moldeadas por compresión en la prensa. Entre dos placas lisas de acero recubiertas con teflón se colocaron $52,00 \pm 0,01$ g (en el caso de las mezclas que contenían PEAD6200B) y $48,00 \pm 0,01$ g (para las mezclas que contenían PEAD 2908APUV), dentro de un marco de acero con un espesor de 5 mm, con la finalidad de obtener espesores homogéneos en la placa de material. Para realizar las láminas se empleó el siguiente ciclo de moldeo a una temperatura de 200°C:

- ✓ 80 segundos de calentamiento a cero toneladas
- ✓ 80 segundos a una fuerza de 3 toneladas
- ✓ 3 segundos de desgasificación a cero toneladas
- ✓ 80 segundos a una fuerza de 3 toneladas

Posteriormente, las placas fueron enfriadas rápidamente en agua a temperatura ambiente (aprox. 25 °C).

Para obtener las probetas se utilizó un taladro con una mecha de forma circular con el cual se obtenían probetas con un diámetro de 15 mm y espesor de 5 mm.

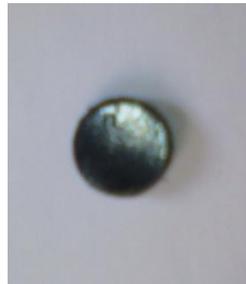


Figura 2. 3 Tipo de Probeta utilizada en los ensayos de abrasión

Las pruebas de abrasión se realizaron utilizando el equipo de abrasión que se rige según lo indicado en la norma ASTM D 5963, marca Gibitre instruments, modelo abrasion check, a temperatura ambiente y con un mínimo de 4 probetas por mezcla. Los pesos de las probetas

tanto al inicio como al final del ensayo se midieron en la balanza marca Ohaus, modelo Adventurer, TM.

2.3.3 *Reometría dinámica*

Para este ensayo se utilizaron láminas obtenidas en la sección 2.3.1. En este caso para obtener las probetas se utilizó un troquel de forma circular con el cual se obtenían probetas con un diámetro de 24 mm y espesor de 1,6 mm.

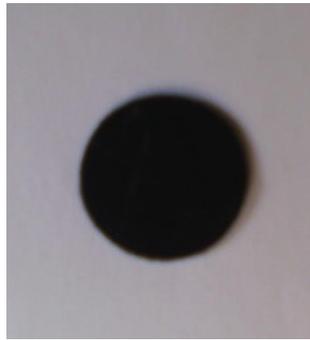


Figura 2. 4 Tipo de Probeta utilizada en los ensayos de Reometría Dinámica

Los ensayos reológicos se llevaron a cabo haciendo uso del reómetro dinámico, marca TA instrument, modelo Enviromental Test Chamber ETC, a una temperatura de 200 °C y con un mínimo de 2 ensayos por mezcla. En principio, haciendo uso del mismo instrumento se determinó el rango de viscoelasticidad lineal, quedando establecido en 1% de deformación. Una vez establecido ese valor, se llevaron a cabo los ensayos reológicos realizando barridos de frecuencia de cada una de las mezclas y los polímeros puros a la misma temperatura.

2.3.4 *Microscopia electrónica de barrido (MEB)*

Tomando placas de material que no se utilizaron en el ensayo de tracción, se cortaron finas tiras de 4 cm de largo por 3 mm de ancho. Estas fueron colocadas en nitrógeno líquido durante un período de tiempo de una hora y, posteriormente, con una cuchilla metálica, se realizó la fractura de las mismas.

Las muestras fueron fijadas al portamuestra con pegamento de plata, a continuación se aplicó un recubrimiento muy fino con oro mediante la aplicación de la técnica llamada *sputtering*, para aumentar la conductividad eléctrica de las muestras, ya que es un requisito indispensable para realizar MEB.

Una vez preparadas las muestras se observaron en el microscopio electrónico de barrido marca Jeol, modelo JSM-6390, para realizar las corridas y obtener cuatro imágenes de cada material con aumentos de 50, 200, 500 y 1000X.

2.3.5 *Espectroscopía infrarroja (IR)*

Se realizaron películas moldeadas por compresión en la prensa. Entre dos placas lisas de acero recubiertas con teflón se colocaron 3 gránulos de material y se procedió a aplicar el siguiente ciclo de moldeo a una temperatura de 200°C:

- ✓ 15 segundos de calentamiento a 5 toneladas
- ✓ 15 segundos a una fuerza de 5 toneladas
- ✓ 3 segundos de desgasificación a cero toneladas
- ✓ 15 segundos a una fuerza de 5 toneladas.

Con el ciclo antes descrito se obtuvieron películas muy finas de material, sin embargo, las mismas películas tuvieron que ser estiradas manualmente para alcanzar un menor espesor. Finalmente, se llevaron a cabo los ensayos de espectroscopia infrarroja en el equipo de marca Thermo Scientific, modelo Nicolet iS10, realizando 32 barridos.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos de los diversos ensayos realizados para el estudio y la caracterización de las mezclas de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular reciclado y dos Polietilenos de Alta Densidad: PEAD 2908APUV y PEAD 6200B con grado comercial soplado e inyección, respectivamente.

3.1 Espectroscopia infrarrojo

Las figuras 3.1 y 3.2 muestran los espectros de infrarrojo de los Polietilenos de Alta Densidad que se utilizaron en este estudio.

En el espectro de la figura 3.1, correspondiente al Polietileno grado inyección, se aprecian las cuatro bandas típicas de los polietilenos entre las que se encuentran:

- ✓ Una banda fuerte a 2925 y una media 2850 cm^{-1} , correspondientes a vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico de carbono sp^3 del $-\text{C}-\text{H}$ de $-\text{CH}_2$.
- ✓ Se logra apreciar un pico de alta intensidad a una frecuencia alrededor de 1485 y 1445 cm^{-1} que se debe a la deformación a flexión de $\text{C}-\text{H}$, específicamente del grupo metilo $-\text{CH}_3$ y, a mayores frecuencias, la deformación es asimétrica.
- ✓ Deformación fuera del plano de $-\text{C}-\text{H}$ en los grupos CH_2 a 1340 cm^{-1} .
- ✓ Se encuentra la banda de absorción a una frecuencia entre 720-725 cm^{-1} típica para el PE. Dicha banda es el resultado de la deformación del $\text{C}-\text{H}$ y del $-\text{CH}_2$ para cadenas $(\text{CH}_2)_n$ de longitud $n \geq 4$.^[30]

Tal como se muestra en la figura 3.1, no hubo un cambio significativo en los espectros obtenidos por IR en las mezclas, respecto al material puro. Esto se debe quizás a que no existe miscibilidad más allá de un 3% de PEUAPM en PEAD y que la composición química de los polímeros involucrados es la misma $(-\text{CH}_2)_n$ [2].

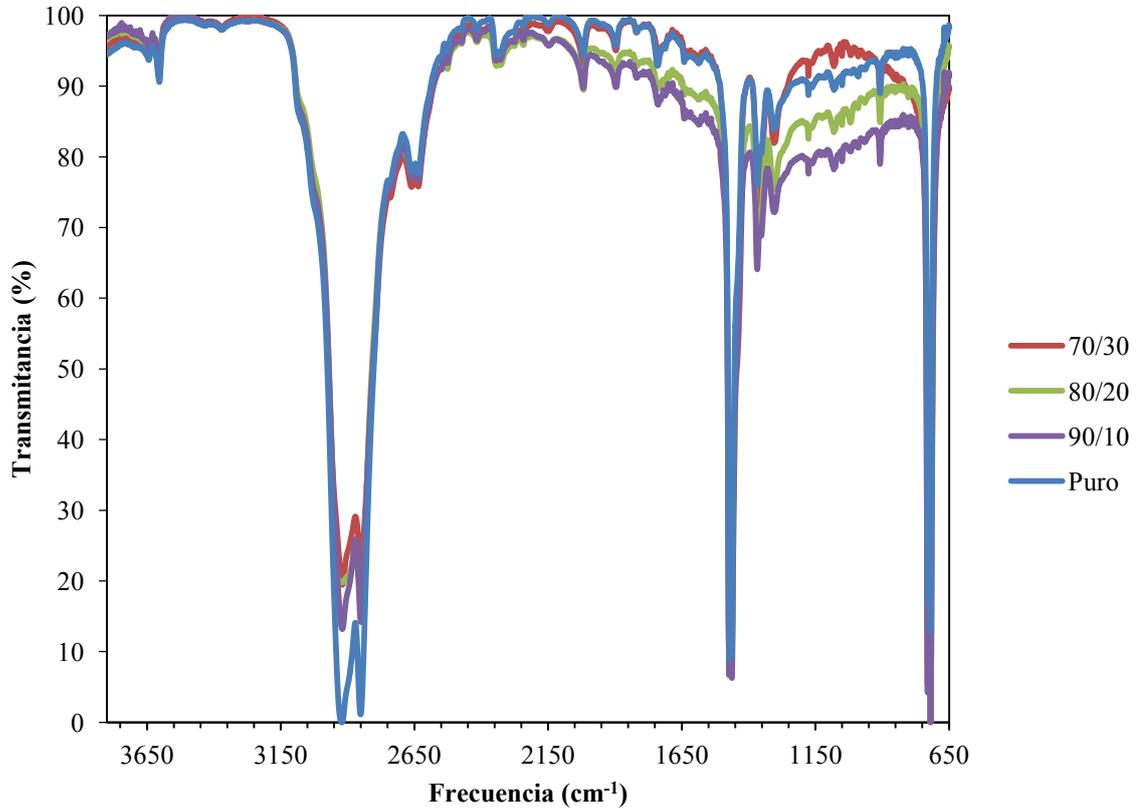


Figura 3. 1. Espectroscopia infrarroja de PEAD 2908APUV y de sus mezclas con PEUAPM

En la figura 3.2 se presenta el espectro infrarrojo de las muestras del PEAD 6200B y sus mezclas con PEUAPM. Se puede notar que muestra los picos característicos del polietileno reseñados en la parte anterior.

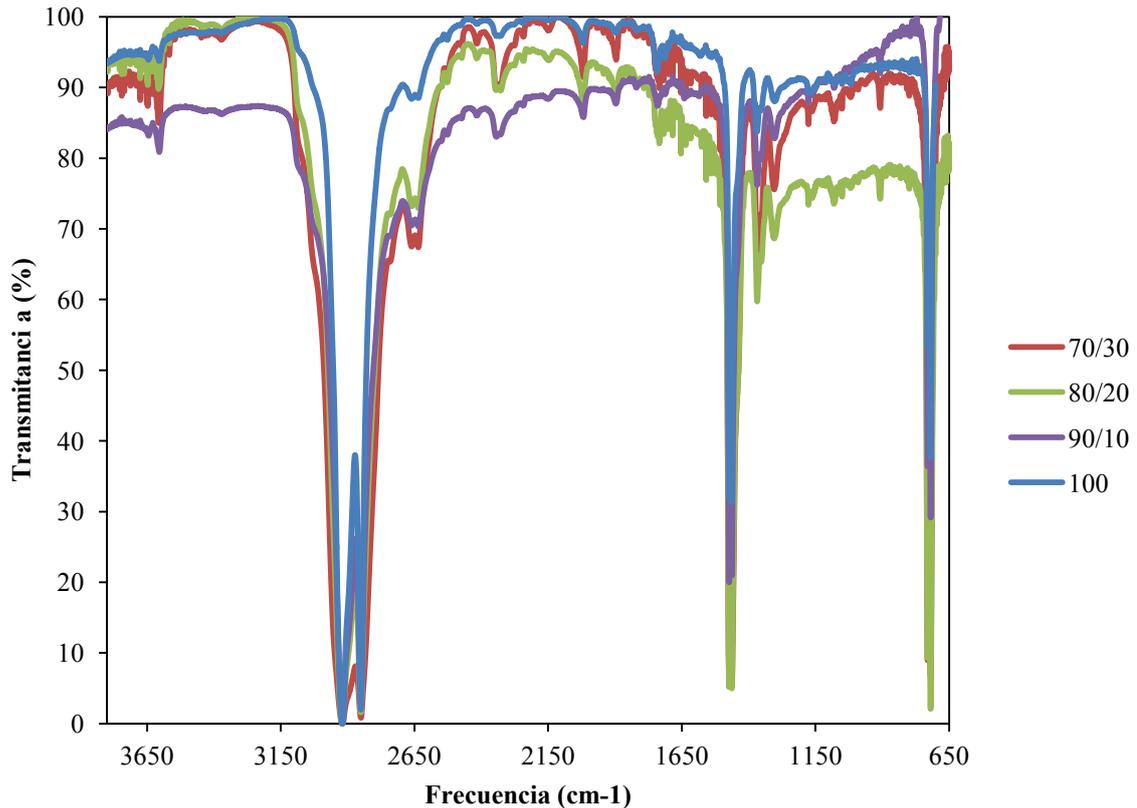


Figura 3. 2. Espectroscopia infrarroja de PEAD 6200B y de las mezclas con PEUAPM

López y colaboradores^[31] analizaron el material de 3 prótesis realizadas con PEUAPM y evaluaron sus diferencias morfológicas y estructurales entre las zonas degradadas y no degradadas del material. La diferencia fundamental entre los espectros corresponde a la intensidad del pico de absorción localizado alrededor de 1700 cm^{-1} . De acuerdo a este estudio, este pico está asociado a los grupos carbonilo que se producen en la descomposición de los peróxidos e hidroperóxidos durante la oxidación del polietileno, y que a partir de espectros obtenidos con equipos de mayor resolución aparecen en las bandas de 1742 cm^{-1} y 1713 cm^{-1} , correspondiente a ésteres y ácidos, respectivamente. Estas bandas no se observan en las figuras anteriores (3.1 y 3.2), lo que parece indicar que el material no sufrió degradación alguna al procesarlo en la extrusora durante el mezclado, ni en el moldeo por compresión para la obtención de las películas.

3.2 Reología

El estudio de algunos parámetros reológicos de polímeros es de gran importancia a nivel industrial debido a que estos brindan información que se puede utilizar para predecir y modificar las variables de procesamiento de estos materiales. En especial para el caso del

PEUAPM, el cual se caracteriza por presentar una viscosidad muy elevada, estudios reológicos del mismo y sus mezclas pueden permitir determinar nuevas formas de procesarlo.

Al realizar los ensayos de viscoelasticidad lineal se determinó que dentro del rango comprendido entre 0,2 y 4 radianes, la viscosidad, tanto para los materiales puros como las mezclas, era independiente del esfuerzo de cizallamiento (esfuerzo de corte) a partir de 1% de deformación. Por esta razón los ensayos para determinar los parámetros reológicos de los PEAD y sus mezclas con PEUAPM se efectuaron a dicha deformación.

Las figuras que se presentan a continuación fueron obtenidas de los ensayos de reometría dinámica realizados a 1% de deformación, con velocidades angulares que van desde 0,1 a 100 radianes por segundo, a una temperatura de 200 °C. Las figuras 3.3 y 3.4 muestran la dependencia de la viscosidad (η^*) en función de la Velocidad angular tanto para las mezclas como para los polímeros puros, grado extrusión e inyección, respectivamente.

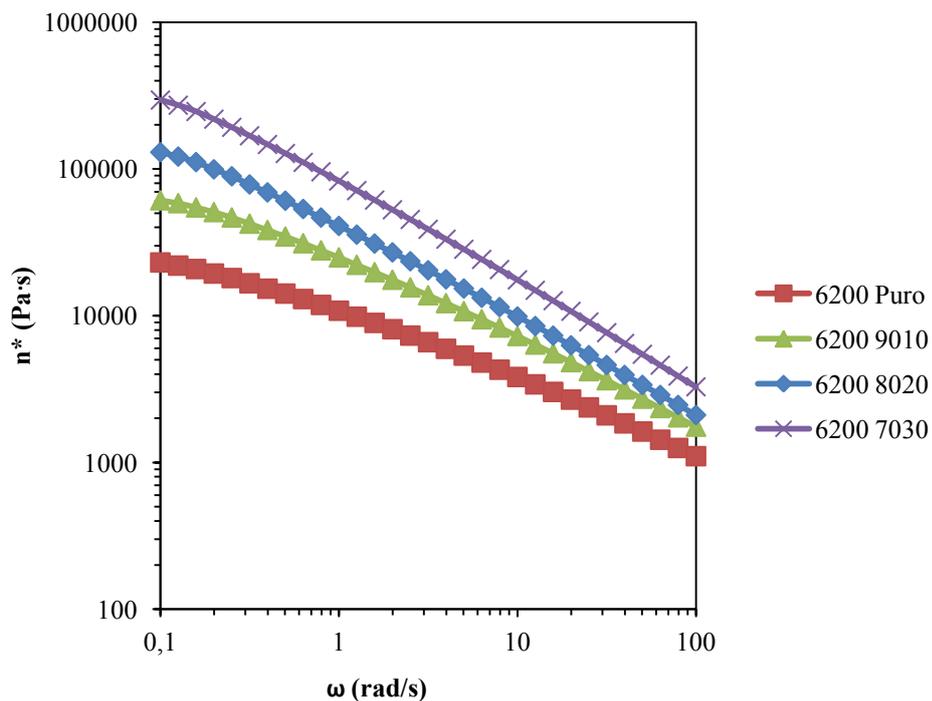


Figura 3.3 Viscosidad en función de la Velocidad angular para el PEAD 6200B extruído y sus mezclas con PEUAPM

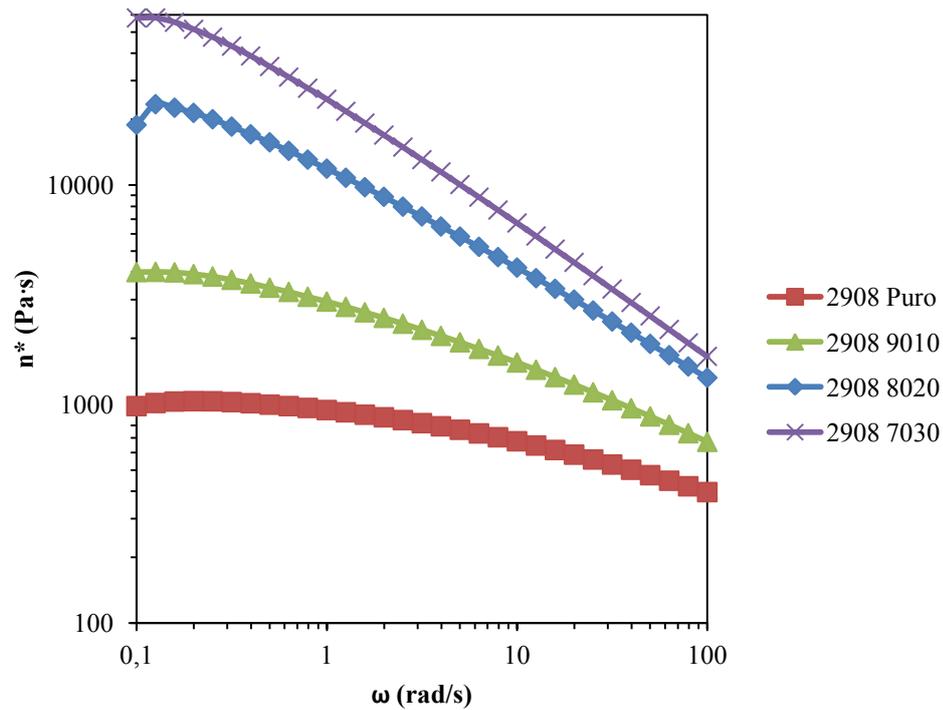


Figura 3. 4 Viscosidad en función de la Velocidad angular para el PEAD 2908APUV extruido y sus mezclas con PEUAPM

La viscosidad de las mezclas y los materiales puros va disminuyendo a medida que aumenta la frecuencia angular. Este es un comportamiento típico de este tipo de materiales pseudoplásticos. Esta conducta es producida por fenómenos viscoelásticos que dependen de la longitud y los enredos de las cadenas. Dichos enredos están ligados al peso molecular y su distribución. En este sentido, al comparar las dos figuras, se aprecia que las muestras que contienen PEAD 6200B presentan un comportamiento pseudoplástico más marcado que el 2908APUV. Esto sugiere que los primeros poseen mayor peso molecular ^[32]. Este comportamiento concuerda con la premisa de que un polímero grado extrusión posee un índice de flujo bajo, siendo este inversamente proporcional al peso molecular, de tal forma que exhibe una alta viscosidad respecto a un polímero grado inyección ^[33].

Tomando este material puro como referencia se percibe que, a bajas Velocidades, la viscosidad de los materiales aumenta con el contenido de PEUAPM. A estas tasas de corte (próximas a cero) la viscosidad más alta la presenta la mezcla de PEAD 6200B con un contenido de PEUAPM de 30%, esto se debe posiblemente al alto peso molecular de esta última fase que produce el aumento significativo en la viscosidad de las mezclas. Este comportamiento es coherente con la siguiente ecuación que relaciona la viscosidad con el peso molecular:

$$\eta_0 = M^a$$

Donde “a” toma valores de 1 y 3,4 dependiendo del peso molecular del polímero y el cambio del valor ocurre a partir de un peso molecular crítico (Mc), que determina las condiciones mínimas del número de cadenas en el cual se producen enredos o entrelazamientos, siendo mayor para polímeros con mayor peso molecular^[32, 18].

Al comparar las curvas obtenidas para los dos tipos de PEAD (figura 3.5) se aprecia que la curva de la mezcla de PEAD 2908 APUV (80/20) se solapa con la curva de viscosidad para el PEAD 6200B puro, lo cual sugiere que las mezclas de este tipo podrían ser procesadas con la misma facilidad con la que se realizan los procesos convencionales usados para resinas puras similares de grado extrusión, logrando reciclar gran porcentaje del PEUAPM, sin causar daño alguno en los equipos cuando se usa como base el PEAD grado inyección. El mismo comportamiento se aprecia al comparar las gráficas de G' vs ω para los mismos materiales.

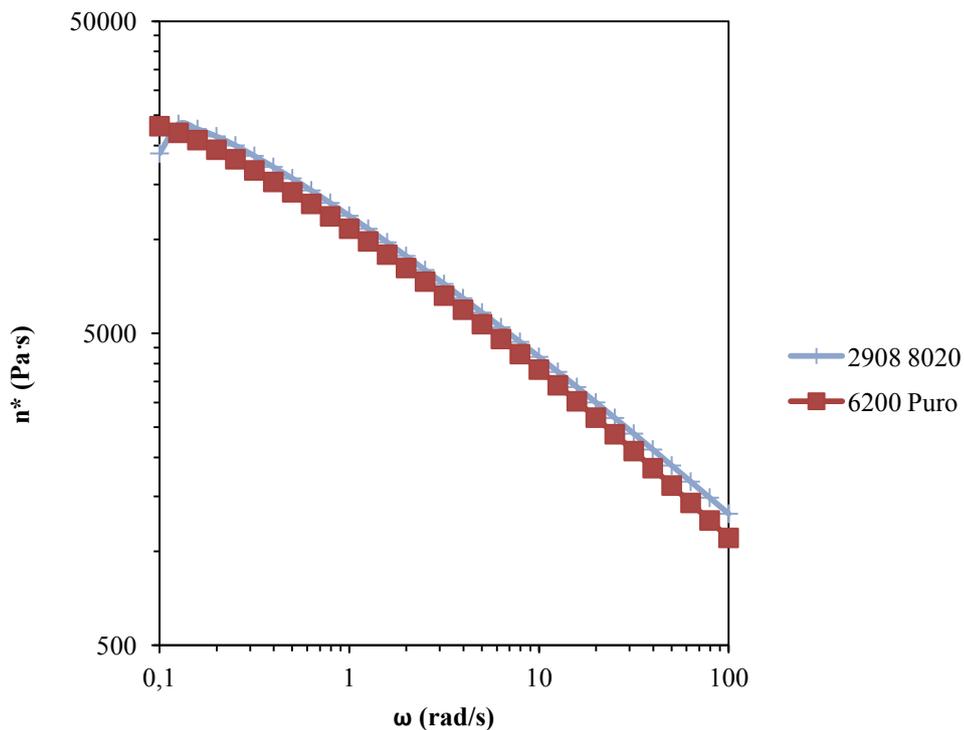


Figura 3. 5 Viscosidad en función de la Velocidad angular para el PEAD 6200B extruido y la mezcla de PEAD 2908APUV con 20% de PEUAPM

Por otra parte, a altas velocidades de corte, la viscosidad (para todas las muestras) disminuye considerablemente tendiendo todas a valores cercanos, lo cual indica que el procesamiento de las mismas a estas velocidades se darían con mayor facilidad. Además, este comportamiento sugiere que el cambio morfológico no influye significativamente en la dinámica de corto alcance de la cadena polimérica, porque tanto el PEAD como el PEUAPM presentan los mismos segmentos de la cadena molecular. Esto coincide con investigaciones realizadas por Song y colaboradores^[34], donde evaluaron el efecto que tiene una pequeña cantidad de PEUAPM (0,5, 1, 2 y 3,0% peso). Este estudio mostró que la presencia de PEUAPM da lugar a una elevada temperatura de cristalización inicial del PEAD, las mezclas eran fáciles de procesar y presentaban mayor viscosidad en fundido a baja velocidad de cizallamiento.

Las figuras 3.6 y 3.7 muestran la dependencia del módulo de almacenamiento (G') con la Velocidad angular tanto para las mezclas como para los polímeros puros. Este parámetro indica el componente elástico en estado fundido de los materiales poliméricos, el cual está relacionado con la entropía elástica de los segmentos de cadena^[35]. Es evidente que este parámetro posee un mayor valor en las mezclas que usan como base el polímero grado extrusión que en las de grado inyección, ya que el movimiento de cadenas se encuentra mayormente impedido en el primero.

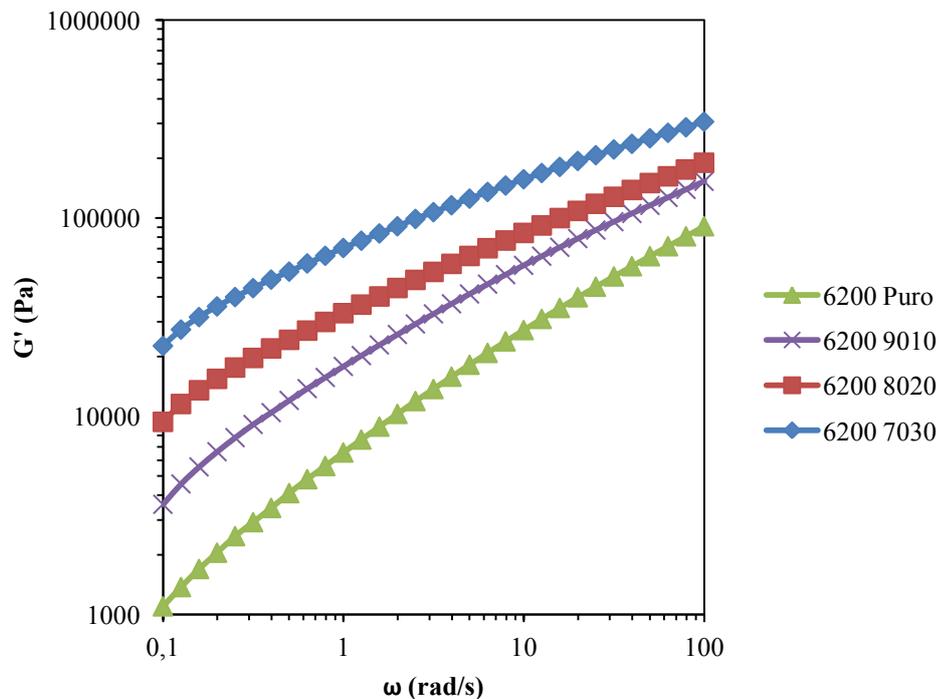


Figura 3. 6 Módulo de almacenamiento en función de la Velocidad angular para el PEAD 6200B extruido y sus mezclas con PEUAPM

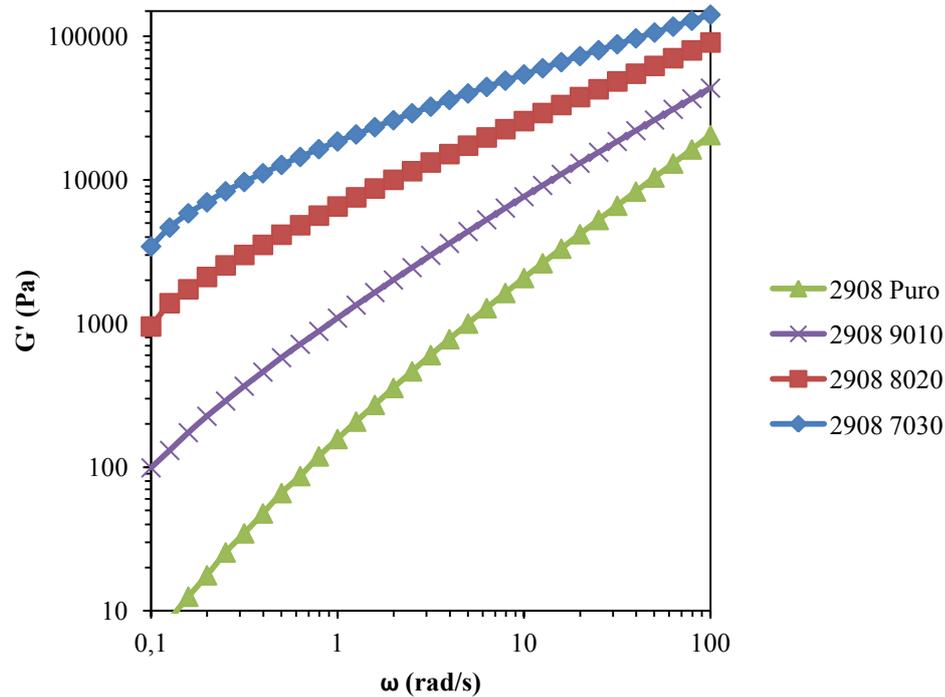


Figura 3. 7 Módulo de almacenamiento en función de la Velocidad angular para el PEAD 2908APUV extruído y sus mezclas con PEUAPM

En las figuras se logra apreciar que el módulo de almacenamiento G' , para todos los materiales, aumentó significativamente con la adición de PEUAPM, especialmente a bajas frecuencias. Este comportamiento de bajas frecuencias se puede atribuir a la red de PEUAPM, que restringe el movimiento de largo alcance de las cadenas de polímero ya que este posee una componente elástica de gran importancia, es decir, por su alto peso molecular exhibe gran cantidad de enredos que impiden o restringen el movimiento de cadenas a estas frecuencias^[4].

Una tendencia similar se observó en un estudio realizado por Cheng y colaboradores^[35]. En el mismo sugieren que dicha tendencia se debe a que las mezclas de polietilenos con PEUAPM eran miscibles en el estado fundido. Además, otro factor que se debe tomar en cuenta es que las estructuras químicas de los componentes son idénticas en la interfase, por lo tanto no es posible detectar la separación de fases directamente en la masa fundida.

Las figuras 3.8 y 3.9 muestran la dependencia del modulo de pérdidas (G'') en función de la Velocidad angular tanto para las mezclas como para los polímeros puros.

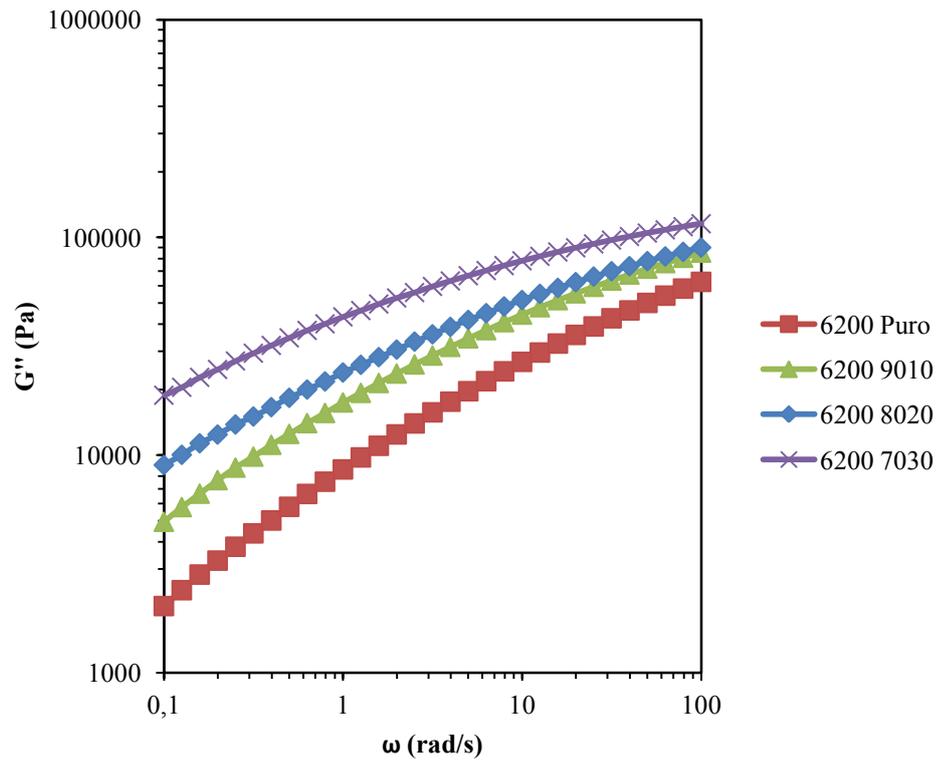


Figura 3. 8 Módulo de pérdidas en función de la Velocidad angular para el PEAD 6200B extruído y sus mezclas con PEUAPM

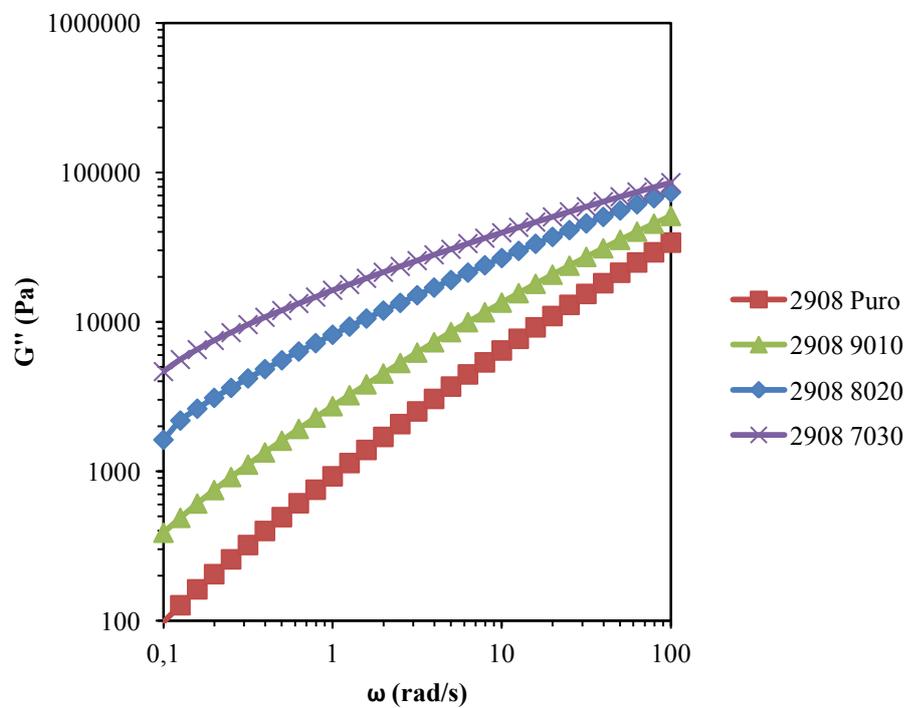


Figura 3. 9 Módulo de pérdidas en función de la Velocidad angular para el PEAD 2908APUV extruído y sus mezclas con PEUAPM

Las mezclas de polietileno grado extrusión poseen un mayor valor de módulo de pérdidas que las mezclas que usan como base el polímero grado inyección. Sin embargo, en proporciones altas de PEUAPM (20 y 30%) a altas frecuencias, los valores de módulo para las mezclas de los PEAD grado inyección y extrusión son similares.

La tensión interfacial es un parámetro que rige la compatibilidad entre los componentes de la mezcla, así como también describe las condiciones termodinámicas y estructurales de las mismas. Las mezclas de polímeros inmiscibles, en un ensayo reológico a bajas velocidades de deformación, presentan un aumento de la elasticidad a bajas frecuencias, mientras que el módulo de almacenamiento G' y el módulo de pérdida G'' de los polímeros puros es mucho menor que el módulo de las mezclas [13].

Las figuras 3.10 y 3.11 muestran la dependencia del módulo elástico (G') con el módulo de pérdidas (G'') tanto para las mezclas como para los polímeros puros. Se observa una tendencia lineal ascendente en la que, a medida que aumenta el componente elástico aumenta el componente plástico.

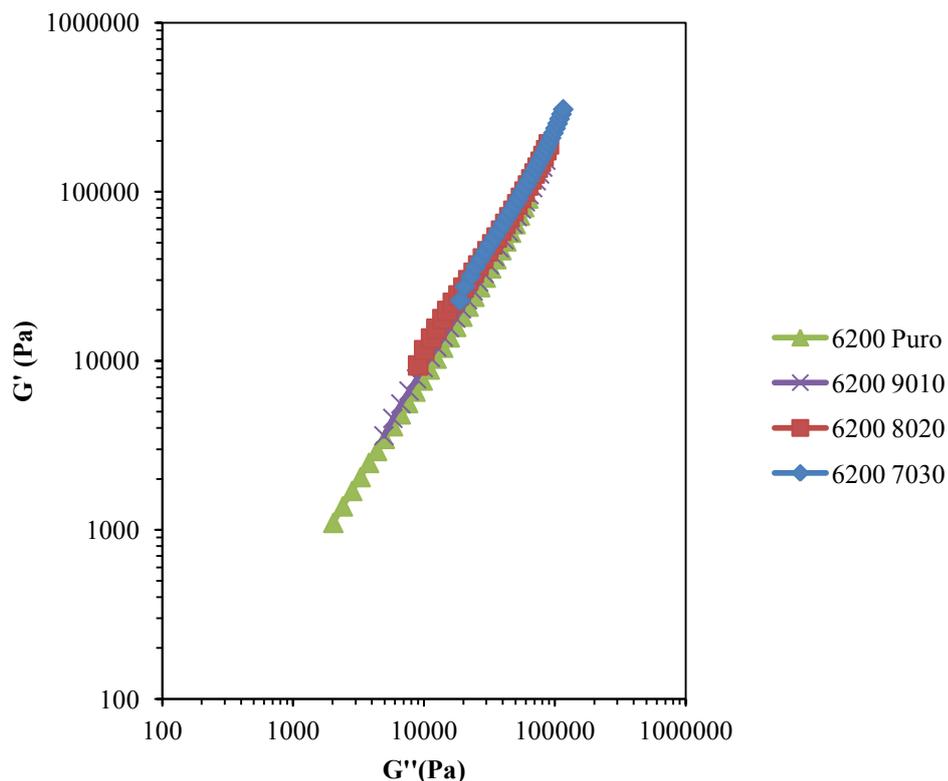


Figura 3. 10 Módulo de almacenamiento en función del módulo de pérdidas para el PEAD 6200B extruido y sus mezclas con PEUAPM

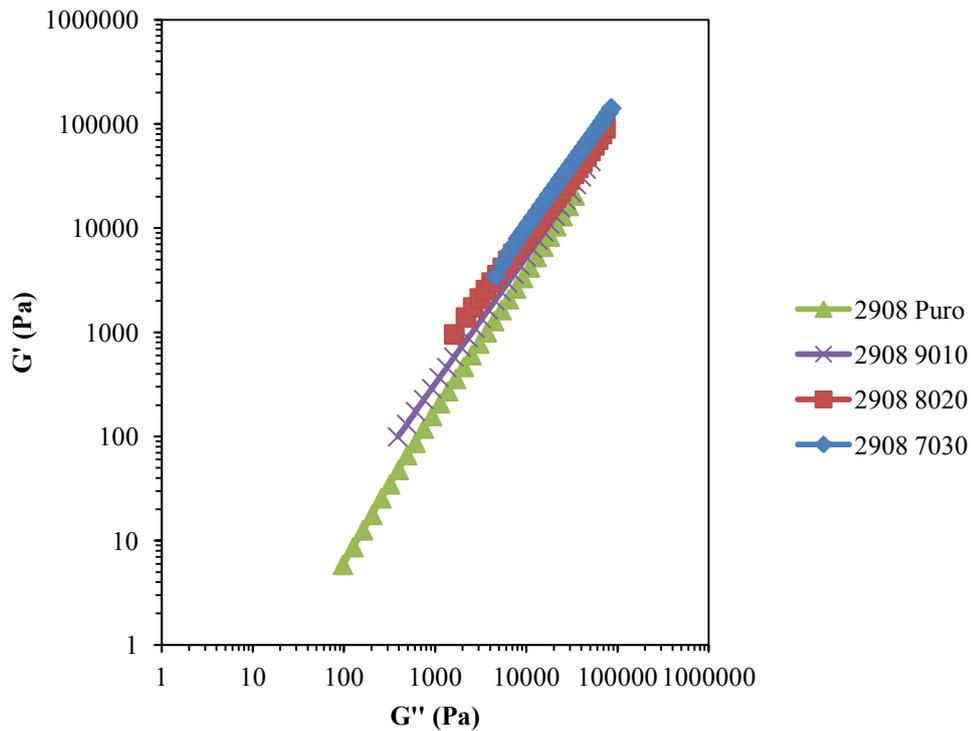


Figura 3. 11 Módulo de almacenamiento en función del módulo de pérdidas para el PEAD 2908APUV extruído y sus mezclas con PEUAPM

Existe un desplazamiento de las líneas a valores superiores con la inclusión de PEUAPM, donde las curvas correspondientes a los polímeros puros se encuentran por debajo de las curvas de las mezclas. Esto puede atribuirse a la restricción de la movilidad que sufre el PEAD por el efecto de la introducción del PEUAPM. Sin embargo, a altos valores de G' , las curvas tienden a solaparse, esto sugiere que los efectos de distribución de pesos moleculares pierden relevancia a estos valores de G' . En el caso de PEAD grado inyección se aprecian en las curvas ligeros cambios de pendiente, esto posiblemente se debe a que este tipo de mezclas presentan menor compatibilidad con el PEUAPM, que las mezclas de este último con el PEAD grado soplado. Probablemente esté asociado a la amplia diferencia de pesos moleculares que existe entre el PEAD 2908APUV y el PEUAPM^{[36][37]}.

Las figuras 3.12 y 3.13 muestran dependencia del Módulo de Almacenamiento y Módulo de Pérdidas con la Frecuencia angular para los Polietilenos de alta densidad puros y sus mezclas con PEUAPM

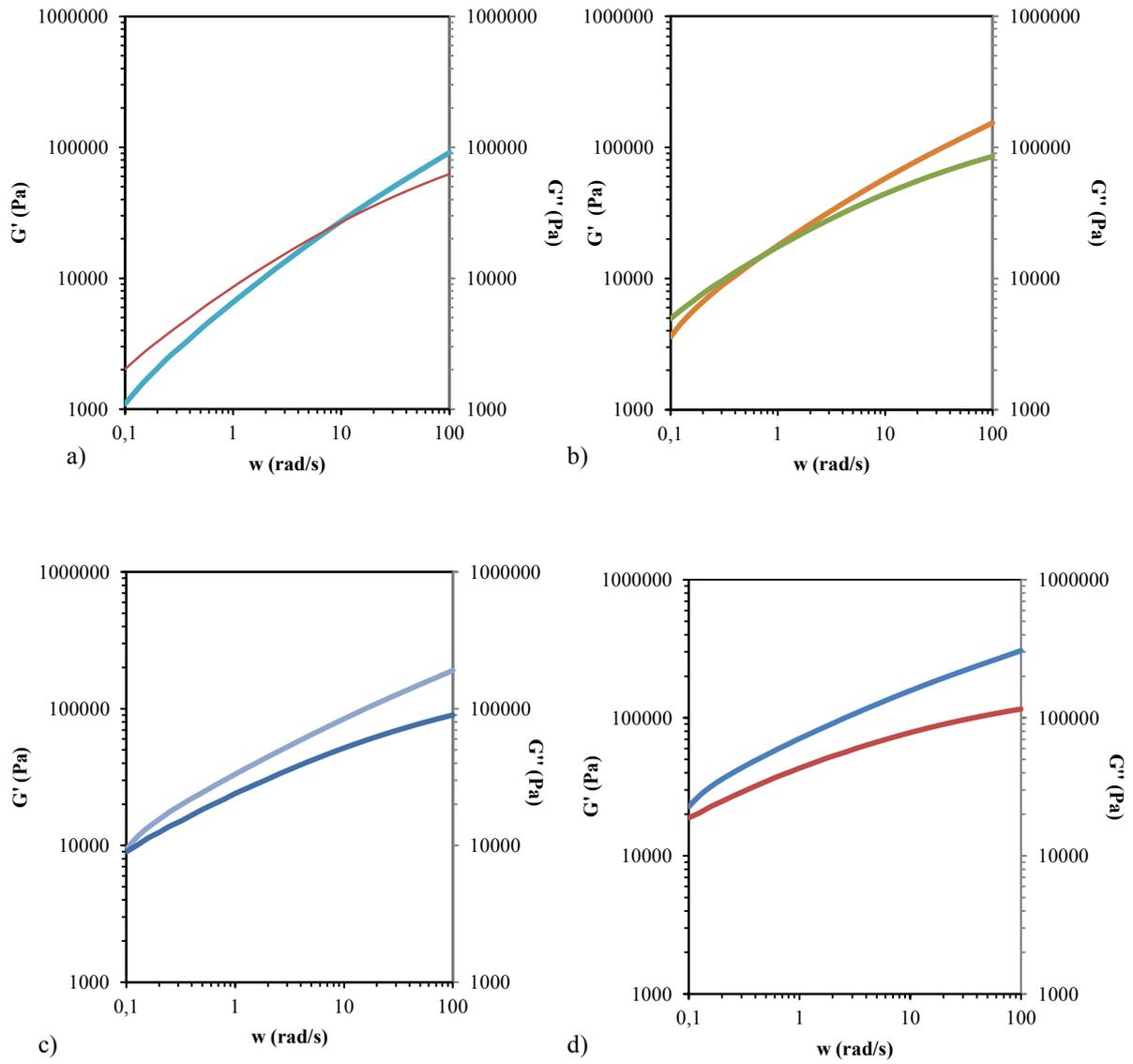


Figura 3. 12 Módulo de Almacenamiento y Módulo de Pérdidas en función de la Frecuencia angular (*Crossover*) para el PEAD 6200B puro y sus mezclas con PEUAPM. a) Puro, b) 90/10, c) 80/20, d) 70/30

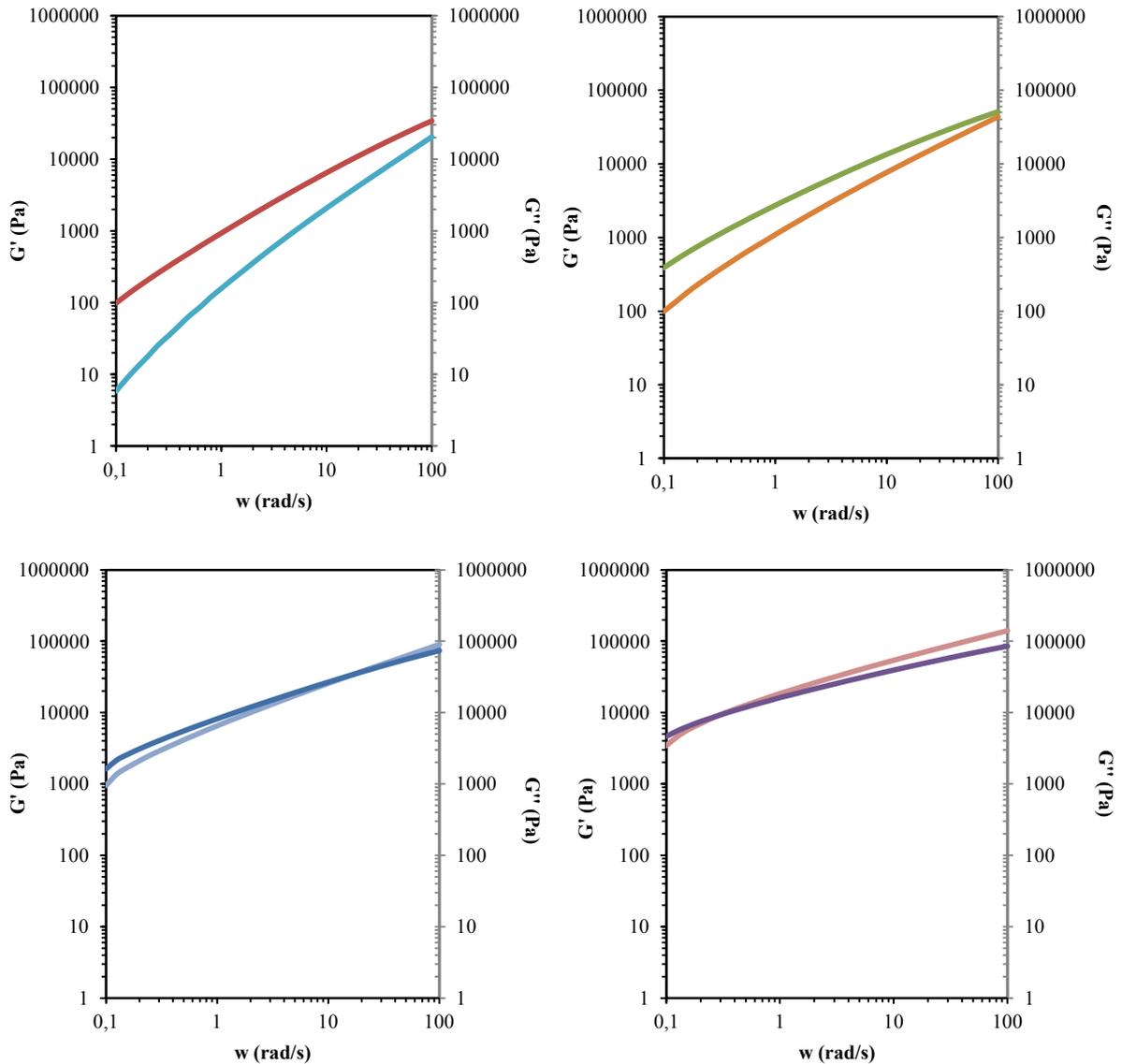


Figura 3. 13 Módulo de Almacenamiento y Módulo de Pérdidas en función de la Frecuencia angular (*Crossover*) para el PEAD 2908 APUV puro y sus mezclas con PEUAPM. a) Puro, b) 90/10, c) 80/20, d) 70/30

A partir de las curvas anteriores se puede obtener el módulo de intercepto (*Crossover*), el cual limita el predominio de los comportamientos elástico y viscosos de los polímeros. El *crossover* es inversamente proporcional al índice de polidispersidad que a su vez está relacionado con la distribución de pesos moleculares. De tal manera que, el *Crossover* disminuye a medida que se amplía la distribución de pesos moleculares. En las figuras se puede apreciar que a medida que aumenta la cantidad de PEUAPM presente en las muestras el *Crossover* aparecerá a menores frecuencias, esto indica que al agregar PEUAPM a la mezcla se aumenta el índice de polidispersidad [38].

3.3 Ensayo de tracción

Los ensayos de tracción brindan una amplia información sobre las propiedades o características mecánicas de los materiales, de tal manera que mediante los mismos es posible indagar sobre la buena o mala interacción de las mezclas estudiadas.

En la figura 3.14 se presenta el comportamiento del módulo de Young (E) de los polímeros puros extruidos y de sus respectivas mezclas con PEUAPM. Como se puede apreciar, para las mezclas con la matriz de PEAD 6200B, el módulo disminuye con la adición de PEUAPM mientras que en el caso del PEAD 2908APUV no hay una variación significativa del módulo aunque la tendencia es a una disminución muy ligera al incrementar el contenido de la fase minoritaria.

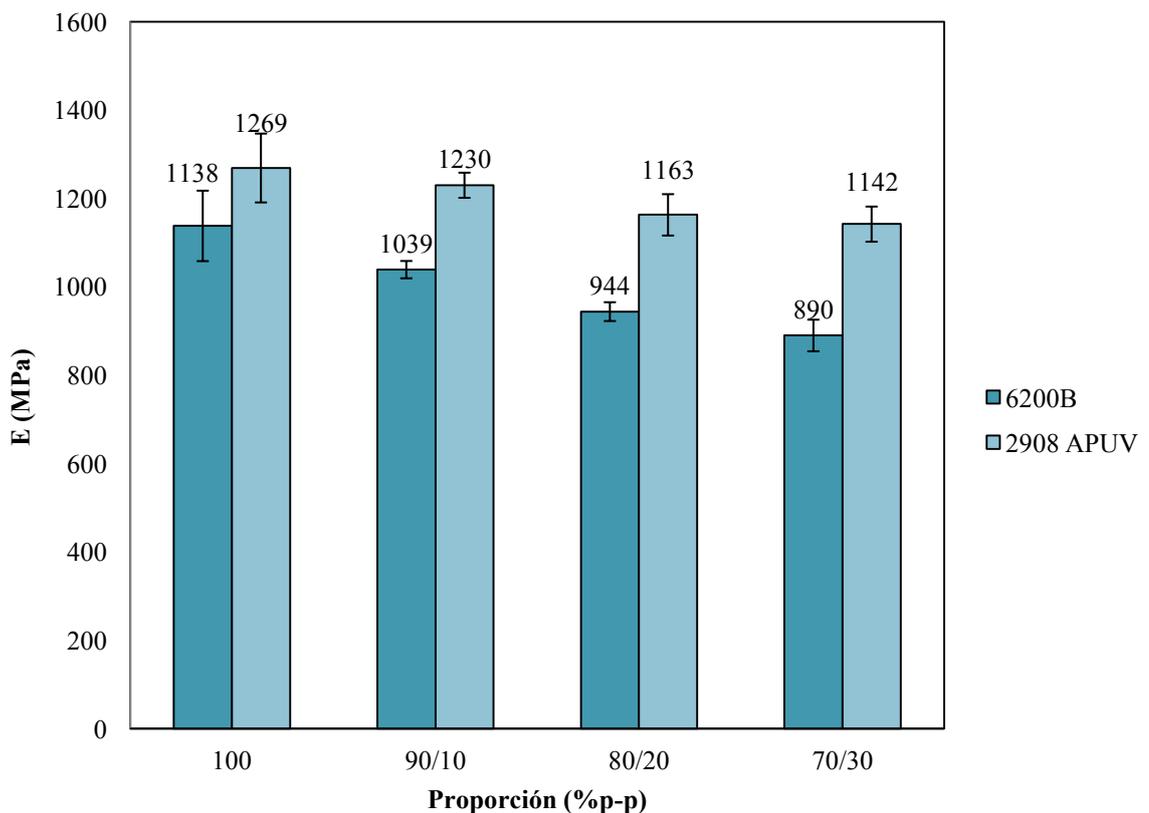


Figura 3. 14 Módulo de Young de mezclas PEAD/PEUAPM y PEAD puros

Era de esperar que el módulo del PEAD 6200B fuese mayor respecto al del PEAD 2908 APUV debido a que el primero es de grado extrusión (por ende de mayor peso molecular) y el segundo de grado inyección. Sin embargo, al someter los polímeros puros a un proceso de extrusión, se pudieron originar rupturas de cadena, en mayor grado para el polímero de alto peso molecular, que serían las responsables del comportamiento obtenido.

El módulo es un parámetro indicativo del esfuerzo necesario para que un material se deforme en una unidad, es decir, que mientras más alto es el valor, mayor es la deformación que alcanza y más rígido es el material, esto dentro del rango elástico lineal ^[17]. En tal sentido, el PEAD grado inyección es el que presenta la mayor rigidez comparado con las mezclas y el otro material puro ^[17].

Además, con la introducción del PEUAPM, se está aumentando de alguna forma el peso molecular total de la mezcla y, si bien existen propiedades que mejoran con el incremento del peso molecular, tales como la resistencia al impacto, otras como el módulo disminuyen levemente, ya que la cristalinidad decrece ligeramente ^{[33][39]}.

Aunque no se tiene información directa de módulo de Young del PEUAPM utilizado en este estudio, sí es posible hacer una comparación cualitativa con los valores reportados en el estudio realizado por Silva y colaborador ^[40] en el que caracterizó un PEUAPM reciclado. En dicho estudio se reportó para este material un valor de módulo cercano a 710 MPa, que claramente es un valor mucho menor a los encontrados experimentalmente en las mezclas y los otros polímeros puros empleados en este estudio. De tal manera que las mezclas, como es de esperarse (Regla de las mezclas) presentan un módulo elástico intermedio entre los dos polímeros puros que lo componen ^[17].

Los resultados obtenidos de esfuerzo a la fluencia tanto para los polímeros puros como para sus mezclas se muestran en la figura 3.15.

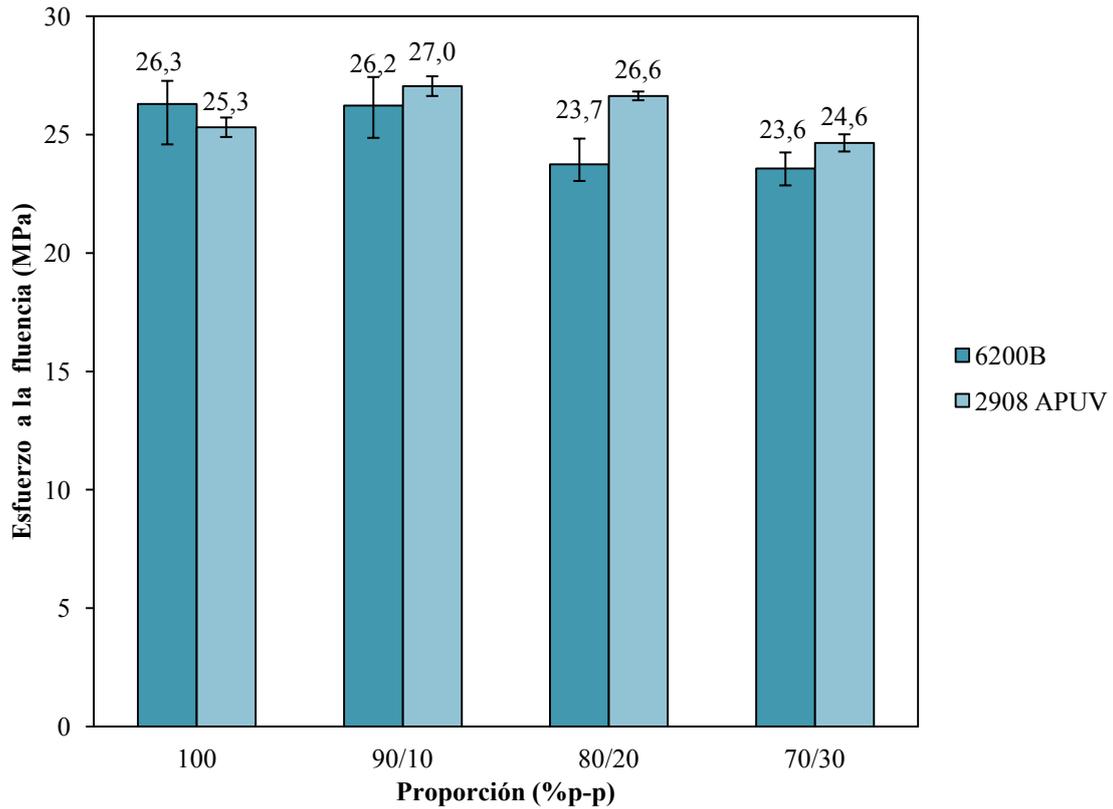


Figura 3. 15 Esfuerzo a la fluencia de mezclas PEAD/PEUAPM y PEAD puros.

Las mezclas de PE grado inyección con un contenido de 10 y 20% de PEUAPM presentan un ligero aumento en la resistencia a la tracción, respecto al polímero puro. Este comportamiento puede ser atribuido especialmente a la buena interacción que presentan las dos fases, tal como se estudiará más adelante en las fotomicrografías.

Para las mezclas que contienen PEAD 6200B y 10% de PEUAPM y la mezcla de PEAD 2908APUV con 30% de PEUAPM, los valores del esfuerzo a la fluencia no tuvieron una variación apreciable. No obstante, se aprecia una leve tendencia decreciente. Esto puede ser posiblemente atribuido a que la cristalinidad se ve afectada ligeramente (disminuida) con la incorporación de PEUAPM. Por otra parte, la mezcla de polímero grado extrusión con 30% de PEUAPM mostró un ligero descenso en el esfuerzo a la fluencia. Esto puede ser atribuido a la baja adhesión y la aglomeración de partículas, tal como se observará en la sección 3.5.

Otro punto que se debe mencionar es el hecho de que al aumentar el contenido de PEUAPM (tal como se verá en la sección 3.5), no se puede negar que ocurre un incremento de las aglomeraciones de las partículas dispersas, y esto puede acarrear la disminución de la

resistencia mecánica o esfuerzo de fluencia, causado por la baja resistencia de los propios aglomerados^[41].

En la figura 3.16 se encuentra la relación de deformación a la fluencia en función de la cantidad de PEUAPM agregado en las mezclas, usando como matriz los polietilenos grado inyección y grado soplado (extrusión), respectivamente.

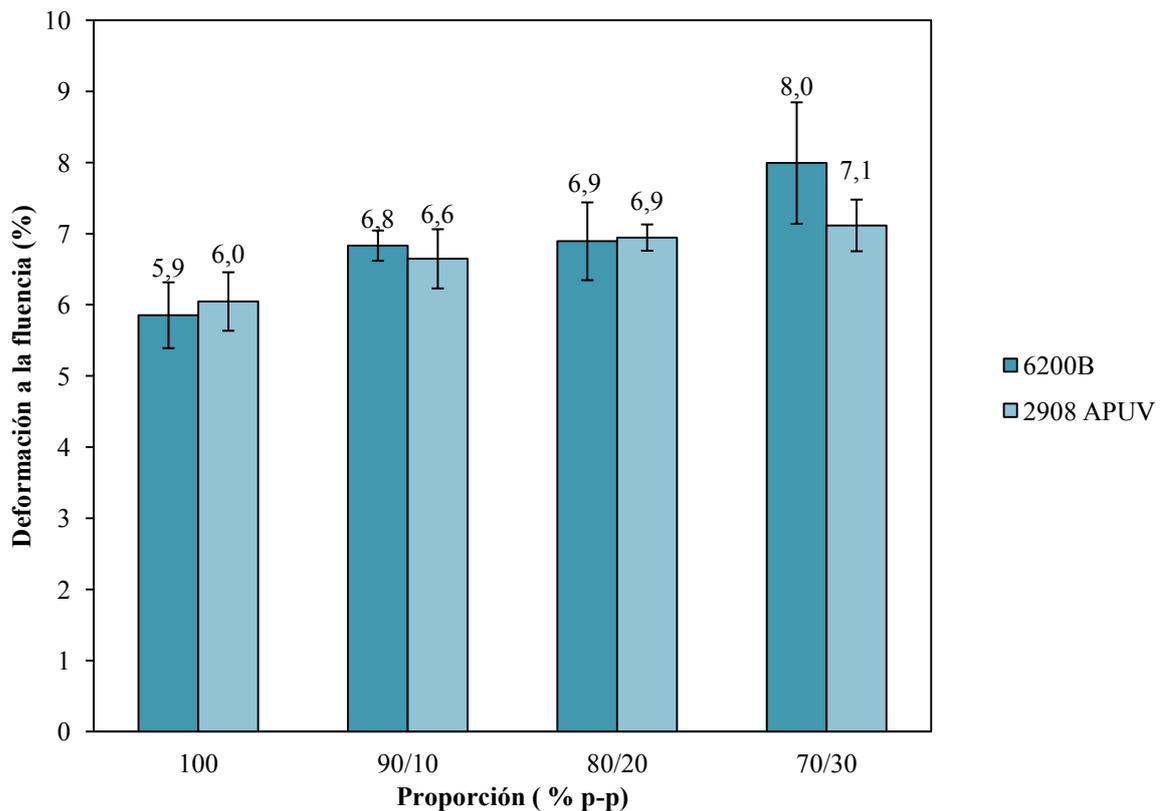


Figura 3. 16 Deformación a la fluencia de mezclas PEAD/PEUAPM y PEAD puros

De forma general, en esta figura se muestra un aumento de la deformación a la fluencia de las mezclas respecto al material puro, mientras que entre ellas las medidas de deformación no son muy diferentes, ya que los valores se encuentran dentro del rango de error. Esto puede atribuirse posiblemente a una buena dispersión y distribución de las partículas, sumado a la interfase con buena adhesión entre los componentes que crean un obstáculo para la propagación de las grietas y fisuras, de tal forma que absorben gran parte de la energía y causan un leve incremento de la deformación plástica.

En la figura 3.17 se presentan los resultados obtenidos del esfuerzo a la ruptura en función de la proporción de PEUAPM para las mezclas y los polímeros puros. Se puede observar que los esfuerzos a la ruptura no muestran una tendencia clara ya que las medidas se encuentran en el rango de error. Sin embargo, evaluando la tendencia, se aprecia que las mezclas con 10 y 30% de PEUAPM exhiben un aumento mientras que la de 20% presenta un valor menor que el obtenido en los anteriores, a pesar de ello, este último continuó siendo mayor que el mostrado para el material puro grado extrusión.

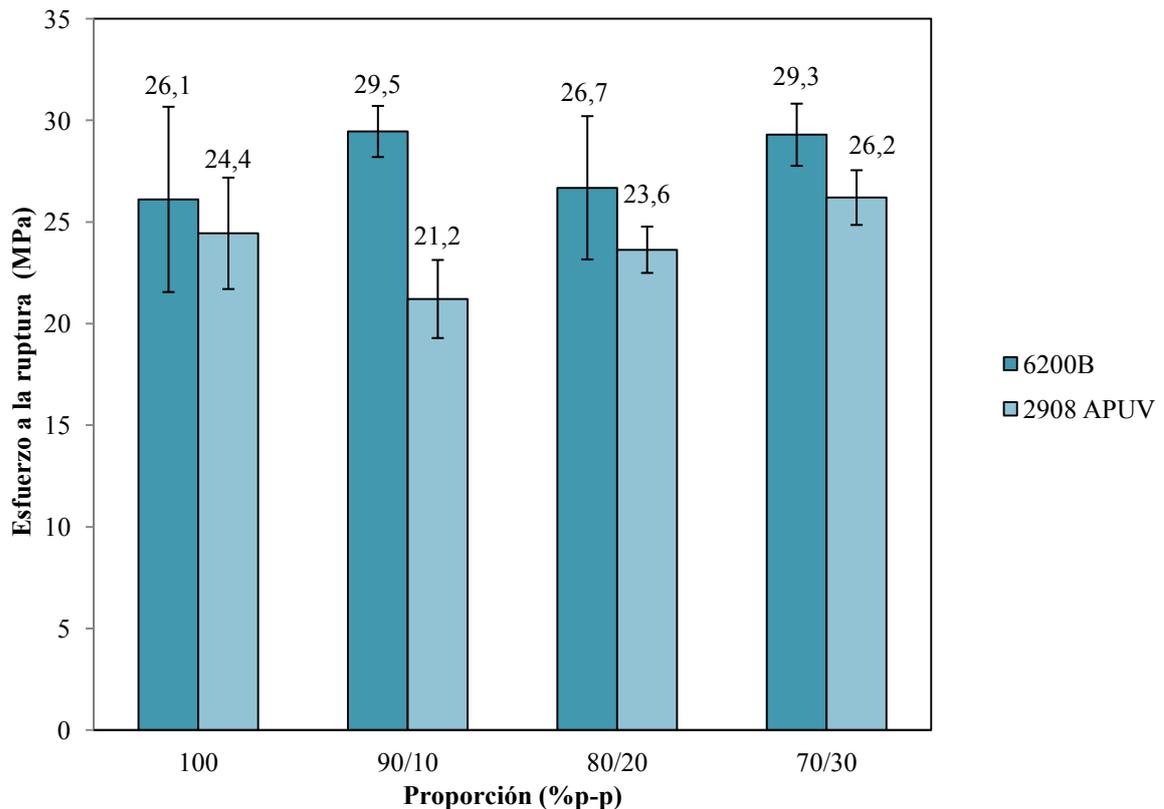


Figura 3. 17 Esfuerzo a la ruptura de mezclas PEAD/PEUAPM y polímeros PEAD puros

Esto se debe posiblemente a la buena compatibilidad que tienen las mezclas en la interfase, tal como se apreciará más adelante en las fotomicrografías obtenidas por MEB ^[3]. Además, es bien conocido que la adición de partículas de refuerzo incrementan la tenacidad de los polímeros, ya que se aumenta la cantidad de fase que es capaz de disipar más energía, aumentando así la resistencia a la propagación de la grieta. La mejora de las propiedades de los materiales (como el esfuerzo de ruptura), al introducir una segunda fase, viene dada por diversas características que van desde el tamaño de la partícula, su distribución y la proporción en la que se agregue ^[17].

La figura 3.18 muestra la deformación hasta la ruptura de las mezclas y los materiales puros. Para el 6200B no existe una clara variación en la deformación hasta la ruptura, ya que las medidas se encuentran dentro del error experimental. Sin embargo, se percibe una tendencia en la cual los valores de dicho parámetro disminuyen con el contenido de PEUAPM. Lo mismo ocurre en el caso de de las mezclas con PEAD 2908APUV en las cuales claramente existe una disminución de la deformación hasta la ruptura, alrededor de 43% respecto al material puro, mientras que entre las demás mezclas el cambio no es evidente debido a que las medidas se encuentran dentro de los rangos de error experimental, pero la tendencia se mantiene.

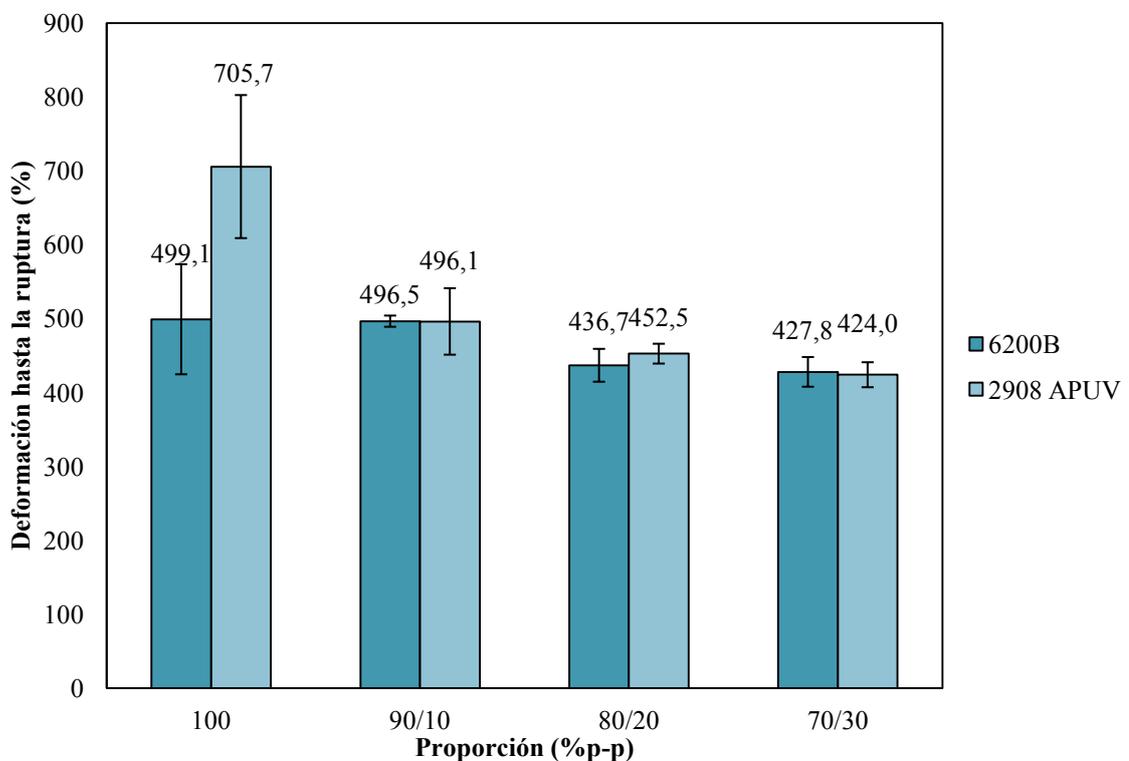


Figura 3. 18 Deformación hasta la ruptura de mezclas PEAD's/PEUAPM y PEAD's puros

Esta disminución es causada por la presencia de las partículas de PEUAPM que, restringen la movilidad de las cadenas al ser sometidas al estiramiento, reduciendo así el intervalo en el que se produce la ruptura del material. Cabe destacar que si bien es cierto que al añadir el PEUAPM al PEAD 2908APUV se disminuye la deformación a la ruptura, también lo es el hecho de que este valor continua siendo alto (aproximadamente 500%), similar al PEAD 6200B puro.

3.4 Ensayo de abrasión

De forma general, tal como se muestra en la figura 3.19, en todas las mezclas evaluadas, para los dos PEAD utilizados, se aprecia una mejora en la resistencia a la abrasión, evidenciándose esto en una menor pérdida en peso respecto al material puro, hasta alcanzar un valor mínimo en las composiciones en la que el PEUAPM se encuentra en mayores proporciones (20 y 30%). En tales casos, los resultados obtenidos se encuentran dentro del rango de error de los valores promedios, sin embargo, se conserva la tendencia descrita anteriormente.

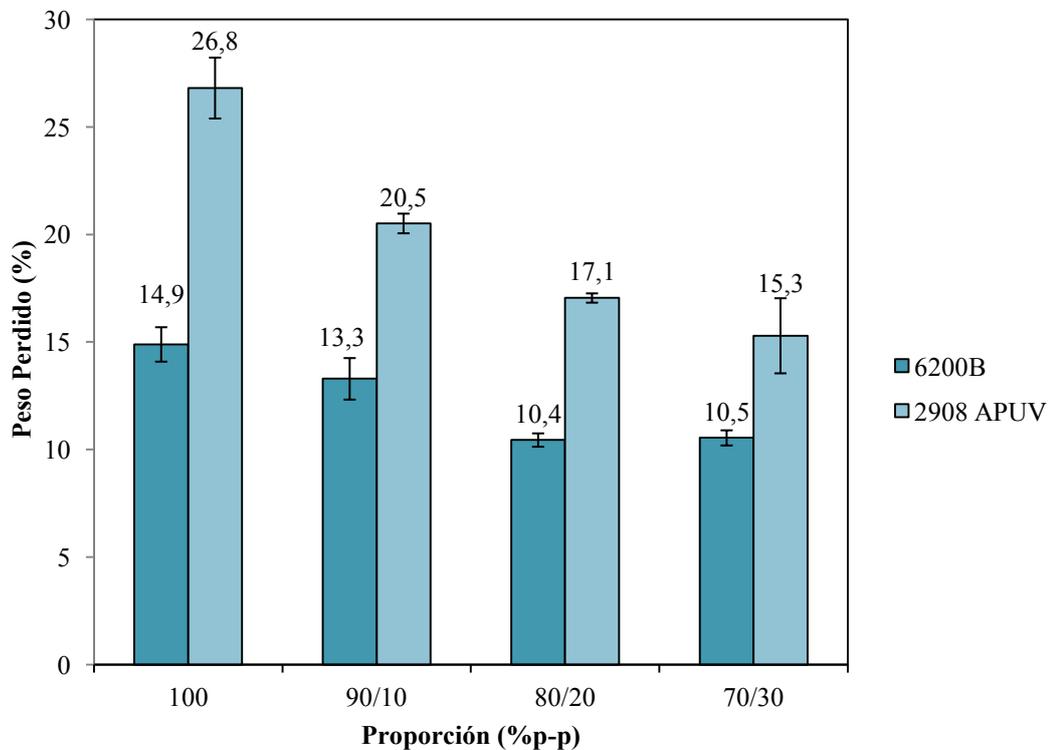


Figura 3. 19. Porcentaje en peso perdido de los polímeros puros y de las mezclas estudiadas

Este comportamiento está acorde con lo obtenido en el estudio realizado por Lucas y sus colaboradores ^[3], en el cual explican que existe un efecto sinérgico en las mezclas de PEAD/PEUAPM al compararlo con la pérdida volumétrica del polímero matriz. De tal forma que, este comportamiento se debe a que existe una buena interfase partícula- matriz que impide que se extraigan partículas enteras de PEUAPM, reflejándose esto en una excelente resistencia a la abrasión.

Cabe destacar que en este mismo gráfico, al comparar ambos materiales, se observa claramente que el PEAD 2908 APUV presenta una menor resistencia a la abrasión que el 6200B ya que exhibe un porcentaje de pérdida superior al último, alrededor de 44%. Sin embargo, al comparar la mejora en la resistencia a la abrasión lograda en las diferentes proporciones respecto a sus materiales puros, se obtiene que para las muestras de composición 90/10, realizadas con el PEAD 2908 APUV, aumentó en 24% aproximadamente, mientras que para las mezclas con el polietileno grado extrusión fue solo de 11%, en la misma proporción. Además, para composiciones de 80/20 para PE grado inyección se obtuvo un aumento de 36% y para el PEAD 6200B hubo solo un aumento de 30%. Para las composiciones de 70/30 fue de 43% para el PEAD 2908 APUV mientras que para el PEAD 6200B se obtuvo un incremento de 29%. Estos resultados sugieren que si bien la resistencia a la abrasión es mayor en el polímero puro grado extrusión, también es cierto que las máximas mejorías en esta propiedad se obtuvieron con el polietileno grado inyección.

Este comportamiento quizás esté asociado a que existe una pequeña difusión de cadenas de PEUAPM hacia la matriz, que se ve favorecida con la baja viscosidad y menor peso molecular que presenta el PEAD 2908 APUV. De esa forma, el PEUAPM actúa como refuerzo del material base, lo que conlleva al aumento de la energía necesaria para deformar el material, reduciendo así la cantidad de material que es extraído (como se desarrollará más adelante).

3.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido utiliza un haz de electrones que irradia la superficie de la muestra. Estos electrones difractan emitiendo un conjunto de señales a través de las cuales se pueden analizar las muestras. Este método se utiliza con el objetivo de analizar la interfase que existe entre los componentes de la mezcla, además permite apreciar las características de la superficie de fractura mediante la cual se puede evaluar la distribución y tamaño de las partículas de PEUAPM^[26].

Las figuras 3.20 y 3.21 muestran las superficies de fractura de las mezclas de PEAD 2908 APUV con un porcentaje de 10 y 20% de PEUAPM a un aumento de 200X (a) y 500X

(b), respectivamente. En estas fotomicrografías se puede observar claramente la presencia de dos fases, distinguiéndose por la discontinuidad tanto en el color como en el tipo de fractura. Además es evidente que este sistema heterogéneo presenta una interfase unida a pesar de la inmiscibilidad de los componentes.

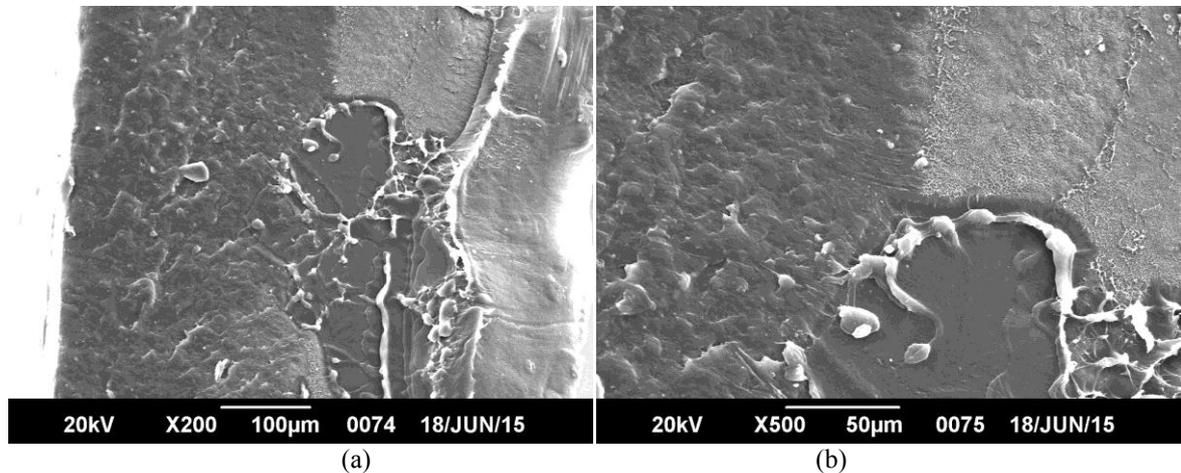


Figura 3. 20 Mezcla con 10% de PEUAPM con matriz de PEAD2908APUV, con un aumento de 200X (a) y 500X (b)

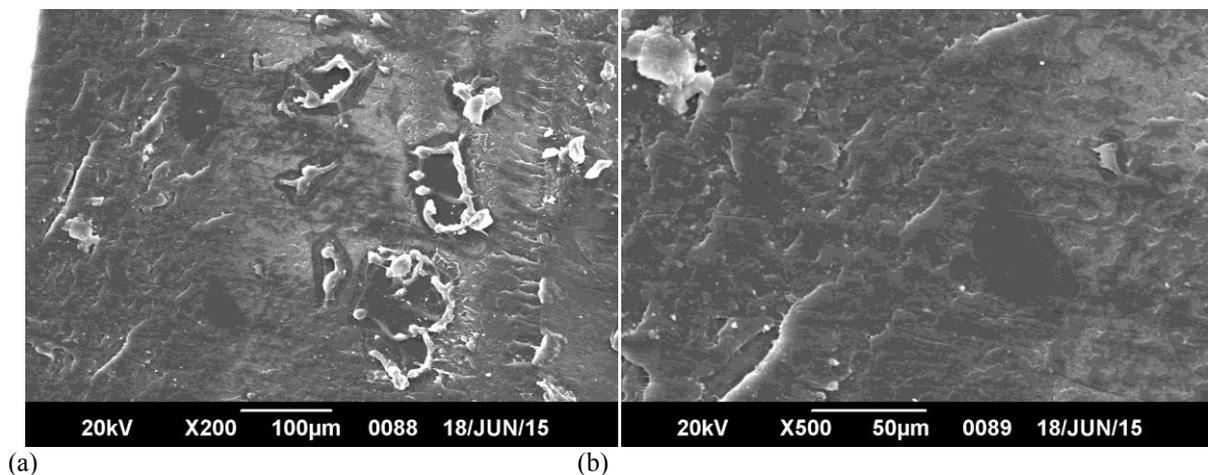


Figura 3. 21 Mezcla con 20% de PEUAPM con matriz de PEAD2908APUV, con un aumento de 200X (a) y 500X (b)

En el estudio realizado por Shen y sus colaboradores^[4] indican que este tipo de interfase entre los componentes se logra debido a que en el estado fundido se produce movimiento molecular, por tanto, una pequeña cantidad de cadenas difunden desde cada material (PEUAPM-PEAD). La figura 3.22 muestra el modelo de difusión de cadenas presente en estas muestras de PEAD/PEUAPM.

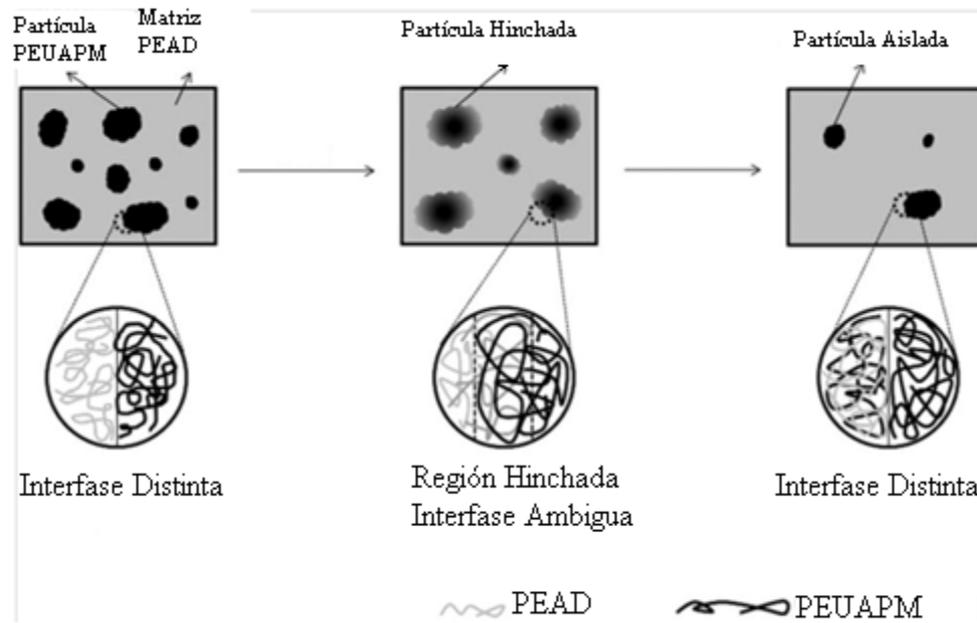


Figura 3. 22 Modelo de difusión de cadenas presente en mezclas PEAD/PEUAPM ^[4]

La figura 3.23 muestra la superficie de fractura de una de las mezclas de PEAD 2908APUV con un porcentaje de 20% de PEUAPM a un aumento de 200X (a) y 500X (b). En esta fotomicrografía se pueden observar las dos fases del sistema y en el círculo se señala una partícula de PEUAPM deformada durante el proceso de fractura.

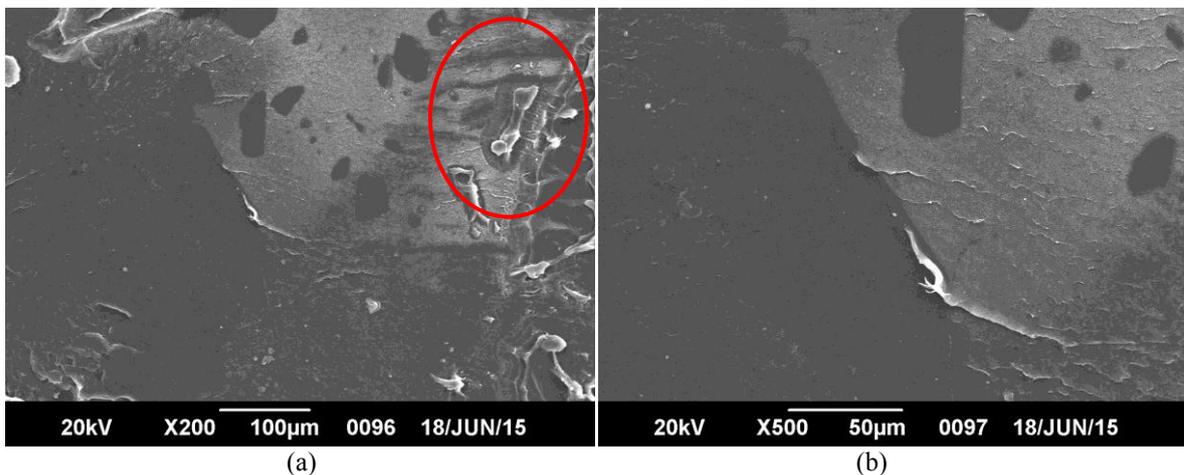


Figura 3. 23 Mezcla con 30% de PEUAPM con matriz de 2908APUV, con un aumento de 200X (a) y 500X (b)

Este tipo de deformación fue descrita en el modelo de fractura (figura 3.24) propuesto en el estudio realizado por Boscoletto y sus colaboradores ^[2] que explica la presencia del anillo que aparece en la partícula de PEUAPM luego de la fractura y de cómo este aumenta la tenacidad del material.

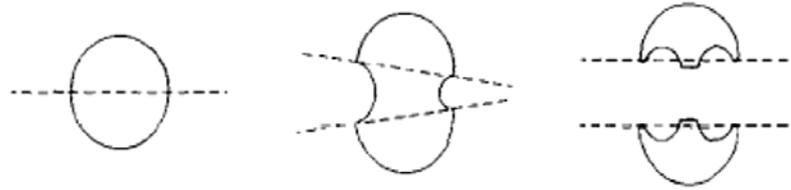


Figura 3. 24 Modelo de fractura propuesto en el estudio realizado por Boscoletto y sus colaboradores ^[2]

Boscoletto y sus colaboradores proponen que la presencia de los anillos dispuestos de esa forma en la partícula, sugiere que la fractura es de tipo puente, en la que ocurre deformación plástica y luego un desgarre. Esto indica que existe una gran contribución del PEUAPM en la absorción de la energía y la resistencia a la propagación de las grietas.

Las figuras 3.25 y 3.26 muestran las superficies de fractura de las mezclas de PEAD 6200B con un porcentaje de 10 y 20% de PEUAPM a un aumento de 200X (a) y 500X (b), respectivamente.

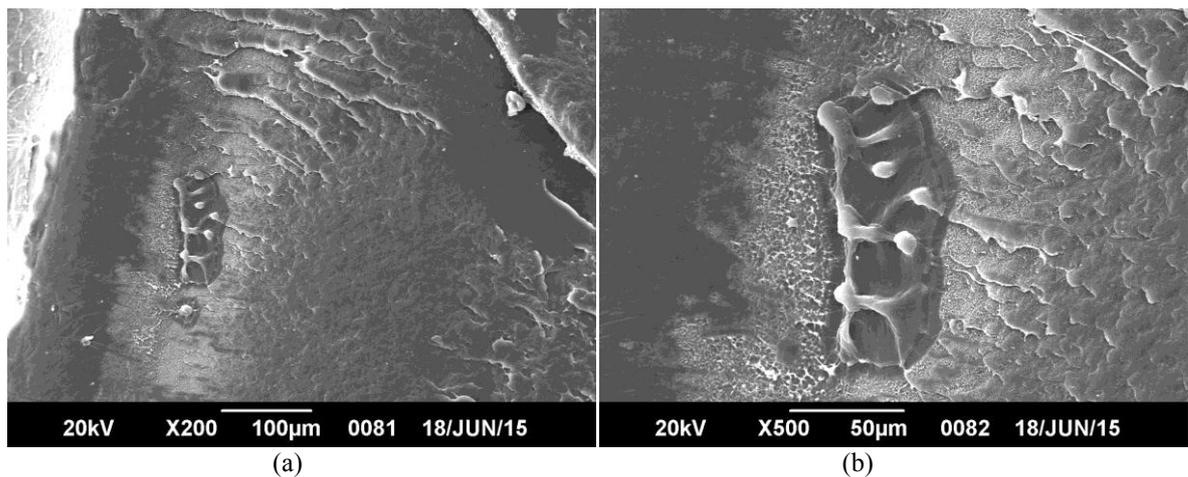


Figura 3. 25 Mezcla con 10% de PEUAPM con matriz de PEAD 6200B, con un aumento de 200X (a) y 500X (b)

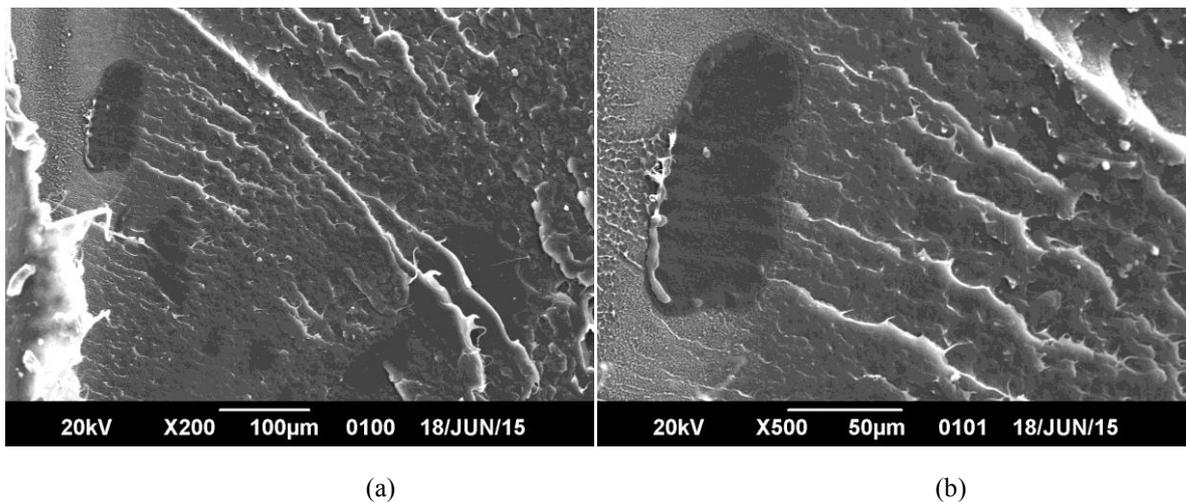


Figura 3. 26 Mezcla con 20% de PEUAPM con matriz de PEAD 6200B, con un aumento de 200X (a) y 500X (b)

Otra característica que se percibe en las fotomicrografías (de todas la mezclas) es que no hubo gran variación en el tamaño de las partículas y estas fueron de formas irregulares alargadas de aproximadamente 75 μm . Por otra parte, en las figuras se muestra una ligera deformación de la superficie de la matriz en la dirección de corte como resultado de la fractura. Esto puede ser atribuido a que el tiempo de exposición en nitrógeno líquido no fue suficiente para lograr la pérdida completa de movilidad molecular en la matriz. Especialmente, en varias fotomicrografías, es posible observar una sección de material deformado sobre la partícula de PEUAPM. Esto quizás puede apoyar el hecho de que existe una buena compatibilidad en la interfaz de los componentes y al momento de fracturar la muestra, parte de material de la matriz, quedó adherida a la partícula.

La figura 3.27 muestra la superficie de fractura de una de las mezclas de PEAD 6200B con un porcentaje de 30% de PEUAPM a un aumento de 200X (a) y 500X (b), respectivamente. En esta fotomicrografía se pueden observar las dos fases del sistema y en el círculo se señala la silueta de una partícula de PEUAPM que posiblemente se desprendió entera durante el proceso de fractura. Además se nota la presencia de partículas de la fase minoritaria aglomeradas.

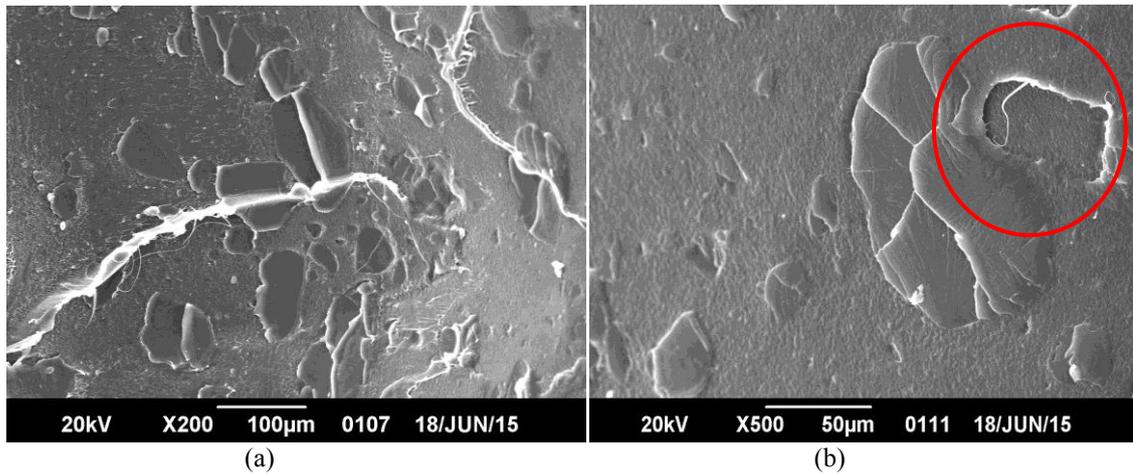


Figura 3. 27 Mezcla con 30% de PEUAPM con matriz de PEAD 6200B, con un aumento de 200X (a) y 500X (b)

Si no existe buena adhesión en la interfase de la matriz y las partículas de la fase minoritaria, la deformación en el material se puede explicar mediante lo que se denomina despegue en el sistema. Este fenómeno está asociado a disminución de las propiedades en el material. En ese sentido, la disminución en la resistencia mecánica de este tipo de mezclas, como se mostró en la sección 3.4, puede ser atribuida a la baja adhesión y aglomeramiento de partículas ^[41].

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 Conclusiones

Según los resultados obtenidos se logran deducir las siguientes conclusiones:

- ✓ La inclusión de partículas de polietileno de ultra alto peso molecular en proporciones de 10, 20 y 30 % a los polietilenos de alta densidad mejora la resistencia a la abrasión, siendo más marcada esta contribución en las mezclas con el polímero grado inyección.
- ✓ Mediante espectroscopia infrarroja se pudo constatar que en las mezclas parece que no ocurrió algún tipo de reacción química o degradación de los polietilenos debido a los diversos procesos a los que fueron sometidos en condiciones tanto de presión como temperatura (200 °C). Además revela que existe una alta estabilidad térmica de las mezclas estudiadas.
- ✓ En los ensayos de Reometría dinámica se encontró un aumento de la viscosidad y posiblemente del índice de polidispersidad con el incremento en el contenido de PEUAPM.
- ✓ Las propiedades mecánicas para:
 - Mezclas de PEAD 6200B: mostraron que la rigidez del material disminuyó con el contenido de PEUAPM. Por otra parte, la resistencia a la tracción y la deformación hasta la ruptura no mostraron variación significativa para las mezclas 90/10 y 80/20, mientras que para la 70/30 hubo una ligera disminución del esfuerzo a la fluencia producto posiblemente de la baja adhesión y aglomeración de partículas.
 - Mezclas de PEAD 2908APUV: no exhibieron una variación apreciable en el módulo de Young. La resistencia a la tracción aumentó ligeramente en

mezclas con 10 y 20% de PEUAPM, mientras que en la de 70/30 se mantuvo sin variación. La deformación a la ruptura disminuyó aproximadamente 43% respecto al material puro. Sin embargo, este valor es similar al reportado para el PEAD 6200B puro.

- ✓ El análisis morfológico obtenido de microscopía electrónica de barrido (MEB), luego de la fractura criogénica, mostró la presencia de dos fases una correspondiente a la matriz PEAD y otra de la fase dispersa de PEUAPM, las cuales exhibían una interfase con buena adhesión.
- ✓ Los PEAD son materiales que puede ser utilizados para procesar y reciclar de forma eficiente el PEUAPM sin provocar la pérdida de propiedades de la matriz. Con el PEAD grado extrusión se logran mantener las propiedades hasta una incorporación de PEUAPM de 20%, mientras que con el grado inyección se amplía el rango hasta un 30% de PEUAPM.

6.2 Recomendaciones

- ✓ Evaluar las propiedades de mezclas con las mismas composiciones de este estudio usando un mezclador diferente, como por ejemplo el Rheomix y observar la influencia del mezclado en el tamaño de partículas de PEUAPM.
- ✓ Cubrir toda la gama de composiciones (entre 40-90%) de mezclas de este tipo para analizar sus características con contenidos de PEUAPM superiores a los utilizados en este estudio.
- ✓ Se sugiere realizar estudios de calorimetría diferencial de barrido para evaluar el efecto del PEUAPM sobre la cristalinidad y las características térmicas en las mezclas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Kyu, T. y Vadhar, P. "Cocrystallization and Miscibility Studies of Blends of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene with Conventional Polyethylenes", *Journal of Applied Polymer Science*, 32, 1, 5575-5584 (1986).
- [2] Boscoletto, A., Franco R., Scapin M. y Tavan M., "An Investigation on rheological and impact behavior of High Density and Ultra High Molecular Polyethylene mixtures", *El Sevier Science Ltd*, 33,1-6 (1997).
- [3] Lucas A., Ambrosio J., Otaguro H., Costa L. y Agnelli J. "Abrasive wear of HDPE/UHMWPE blends", *El Sevier*, 270,1-4 (2011).
- [4] Hongwang, S., Lei H., Chunhua F., Banghu X., Wei Y. y Mingbo Y., "Effective Dissolution of UHMWPE in HDPE Improved by High Temperature Melting and Subsequent Shear", *Polymer Engineering and Science*, 10, 1002 (2014).
- [5] Callister, W., "Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales", Editorial Reverté Barcelona (2007).
- [6] Strong, A., "Plastics: Materials and Processing", Editorial Pearson Prentice Hall (2006).
- [7] Iruin J. y Fernandez M., "Fundamentals de Ciencia de Polimeros: Un Texto Introductorio", New York: United States of America, pp. 156-486 (1995).
- [8] Billmeyer F., "Ciencia de los polímeros", Editorial Reverté, Barcelona, pp. 132-234 (1975).
- [9] Peacock, A., "Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications", Editorial CRC Press, USA (2000).

- [10] Izquierdo, E. "Disminución del desgaste del PEUAPM en prótesis articulares recubrimientos de DLC y Nanotubos de Carbono", Universidad de Zaragoza, Zaragoza, (2012).
- [11] San andrés, E., Chércoles R., De la roja J. y Gómez M., "Factores responsables de la degradación química de los polímeros. Efectos provocados por la radiación lumínica sobre algunos materiales utilizados en conservación: primeros resultados", Grupo 930420, España (2010).
- [12] Callister, W. "Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales", Vol 2, Editorial Reverté, Barcelona, pp. 512-638 (2007).
- [13] Demarquette, P. y Macaubas, P., "Propiedades reológicas y morfológicas de mezclas de polímeros PP/PS", Información Tecnológica, 11, 1, 192 (2000).
- [14] Polinter, Consideraciones básicas del proceso de mezclado, Caracas: Boletín Técnico de Poliolefinas Internacionales C.A, pp. 2-4 (2011).
- [15] Sánchez, J. "Comportamiento térmico y mecánico del PET modificado", Tesis Doctoral, Universidad de Cataluña, Barcelona, pp. 4 (2003).
- [16] Tuttle, M. "Structural Analysis of Polymeric Composite Materials", Editorial CRC Press, Taylor & Francis Group (2013).
- [17] Ballesteros, M. N. S. "Tecnología de proceso y transformación de materiales", Univ. Politèc. de Catalunya, Barcelona (2009).
- [18] Raimond, S. y Charles, C., "Introducción a la química de los polímeros", Editorial Reverte, Barcelona, pp. 123-458 (1995).
- [19] Walton, H. y Reyes, J., "Análisis químico e instrumental moderno", Editorial Reverte (2005).
- [20] Ashby, M., "Materiales para ingeniería . Introducción a las propiedades, las aplicaciones y el diseño", Editorial Reverte, Barcelona (2008).
- [21] Askeland, D. "Ciencia e ingeniería de Materiales", Editorial International Thomson

Editores (1998).

- [22] Val Segura, R. "La medición de sedimentos en México, México" Univ. J. Autónoma de Tabasco (2005).
- [23] Groover, M. "Fundamentos de Manufactura Moderna: Materiales, Procesos Y Sistemas, México", Editorial Pearson Educación (1997)
- [24] Chang, D. "Rheology and Processing of Polimeric Materials", Vol 2, Editorial Oxford University Press, New York, pp.154 (2007).
- [25] Hernández, H. y Espejo, E., "Mecánica de la fractura y analisis de fallas", Universidad Nacional de Colombia (2002).
- [26] Vázquez, G. "Introducción a la Microscopía Electrónica Aplicada a Las Ciencias Biológicas", Editorial UNAM, México (2000).
- [27] Arandes, J., Bilbao J. y López, D. "Reciclado de residuos plásticos", Vol. 5, nº 1 (2004).
- [28] H. T. Polietilenos Venelene, "Venelene 2908 APUV (PEAD)" (2008).
- [29] H. T. Venelene, "Venelene 6200B (PEAD)" (2008).
- [30] Iruin, J. "Fundamentos de ciencia de polimeros: Un texto introductorio", Editorial Technomic Publication (1996).
- [31] López, J., Gómez-Barrena E., Larrea A., Palacios E. y Puértolas J., "Estructura y morfología de las regiones degradadas del polietileno de ultra alto peso molecular en prótesis articulares", Biomecánica, 12, 13, pp. 2-11(1999).
- [32] Beltrán, M. y Marcilla A., "Tecnología de polímeros. Procesado y propiedades", Universidad de Alicante, San Vicente (2012).
- [33] Djordjevic, D., "Coextrusion", Editorial Rapra technology LTD, Shawbury (2001).
- [34] Shijie Song, Y., "Effect of small amount of ultra high molecular weight component on the crystallization behaviors of bimodal high density polyethylene", El Sevier, 49, pp.

2964-2973 (2008).

- [35] Chen, Y., Huawei Y. y Liang M., "Effect of Solid-State Shear Milling on Structure and Properties of HDPE/UHMWPE Blends", *Journal of Applied Polymer Science*, 10, 10, p. 1002 (2014)
- [36] Ugueto, A., "Estudio de las propiedades mecánicas y reológicas de un polietileno oxo-biodegradable envejecido a la interperie", Tesis: Universidad Simón Bolívar, Caracas (2011).
- [37] Gonzalez, J. "Reología de polímeros funcionalizados", Trabajo de Ascenso: Universidad Simón Bolívar, Caracas (1997).
- [38] Sánchez, J. "Relación estructura- propiedades de mezclas de PEAD y nuevos Polietilenos ramificados", Trabajo de Grado, Universidad Simón Bolívar, Caracas, pp. 106 (1997).
- [39] Lim, K., Mohd Z., Ishiaku U., Fuad Y., Yusof A. y Czigany T., "High-Density Polyethylene/Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene Blend. I. The Processing, Thermal, and Mechanical Properties", *Wiley InterScience*, 97, pp. 413-425 (2004).
- [40] Silva, R., "Characterization of the Virgin and Recycled Ultra High Molecular Weight Polyethylene Irradiated", Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares, Sao Paulo.
- [41] Santiago, G., "Fractura y mecanismos de deformación de un polipropileno reforzado con cenizas y modificado con un copolímero de bloque", Universidad da Coruña, Ferrol, pp. 34-37 (2011).

ANEXOS

Anexo A. Cálculo de composiciones de las mezclas

$$M_p = (M_{de} * \%M_d)$$

y

$$C_1/C_2 = (2 * M_p) + M_m$$

Donde (M_p) son los gramos de muestra patrón a utilizar para realizar la dilución, M_d la composición esperada de PEUAPM, M_{de} son los gramos de mezcla que se espera obtener, M_m gramos de material puro para completar la cantidad de material esperada, C_1 y C_2 son las composiciones en las que se encuentran el PEAD y el PEUAPM, respectivamente.

Para obtener 2000 g de mezcla de PEAD 6200B con una composición de 30% de PEUAPM, se procede de la siguiente manera:

$$M_p = (2000 \text{ g} * 30\%) = 600 \text{ g}$$

$$C_1/C_2 = 70/30 = (2 * 600 \text{ g}) + 800 \text{ g} = 2000 \text{ g}$$

Anexo B. Cálculo del porcentaje en peso perdido en el ensayo de abrasión

$$\% \text{ Peso Perdido} = \frac{(M_o - M_f) * 100}{M_o}$$

Donde M_o es el peso inicial de la muestra y M_f el peso final de la muestra luego del ensayo de abrasión.

Para la mezcla de PEAD 6200B con una composición de 30% de PEUAPM, se calcula la cantidad de material abradido mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{ Peso Perdido} = \frac{(685.9 - 612.8 \text{ g}) * 100}{685.9} = 10.66 \%$$

Anexo C. Curvas esfuerzo-deformación de los PEAD extruidos y sus mezclas con PEUAPM, obtenidas mediante ensayos de tracción realizados a 50mm/min con distancia entre mordazas de 65 mm.

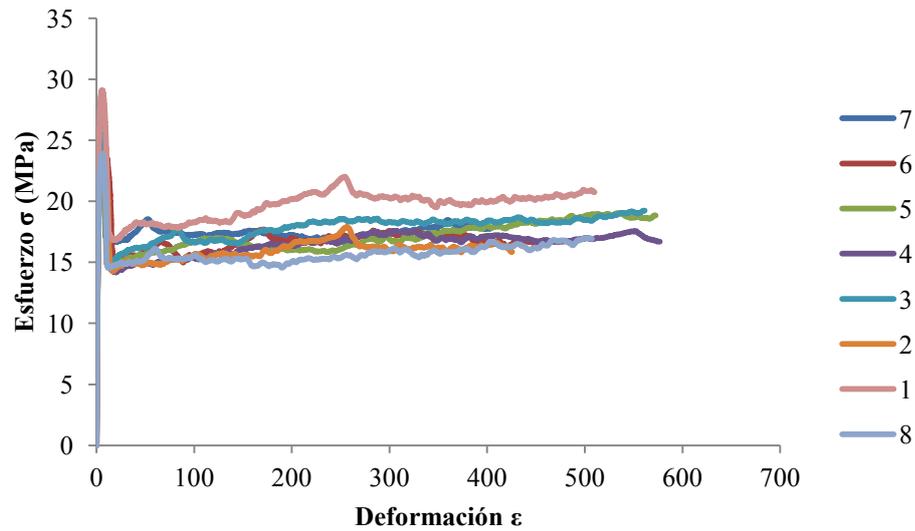


Figura C. 1 Curvas esfuerzo-deformación de probetas de PEAD 2908APUV puro

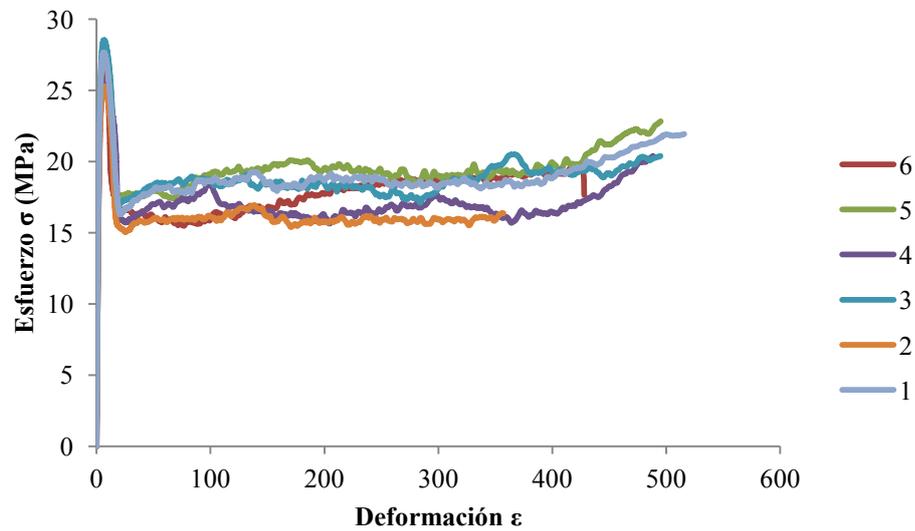


Figura C. 2 Curvas esfuerzo-deformación de probetas de la mezcla de PEAD 2908APUV con 10% PEUAPM.

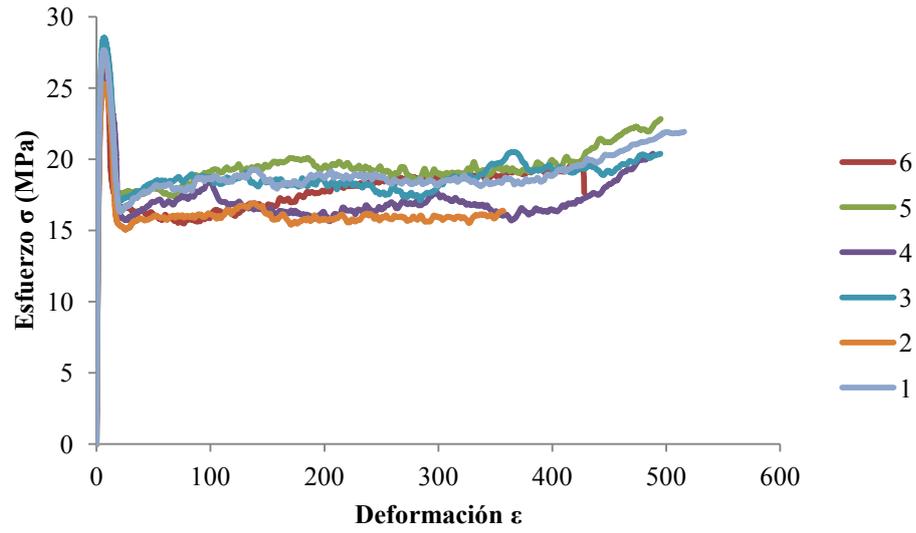


Figura C. 3 Curvas esfuerzo-deformación de probetas de la mezcla de PEAD 2908APUV con 20% PEUAPM

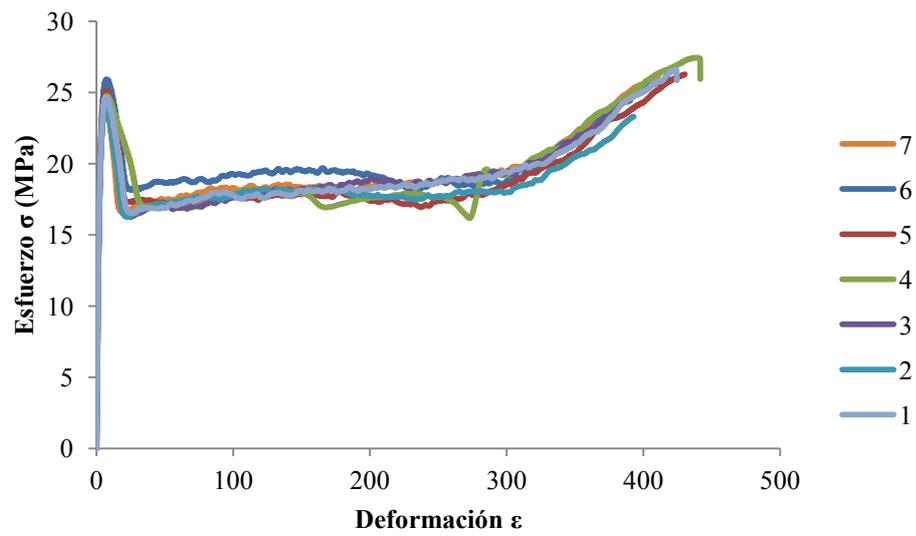


Figura C. 4 Curvas esfuerzo-deformación de probetas de la mezcla de PEAD 2908APUV con 30% PEUAPM

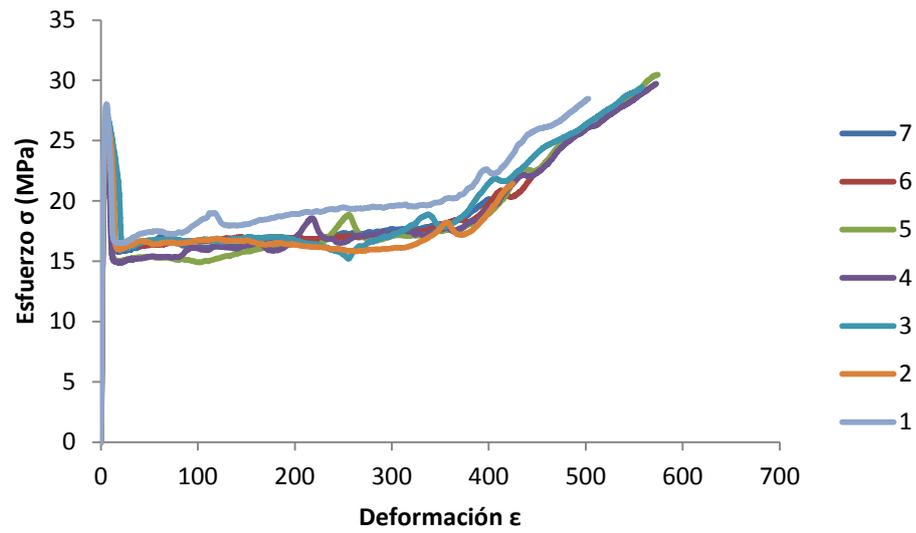


Figura C. 5 Curvas esfuerzo-deformación de probetas de de PEAD 6200B puro

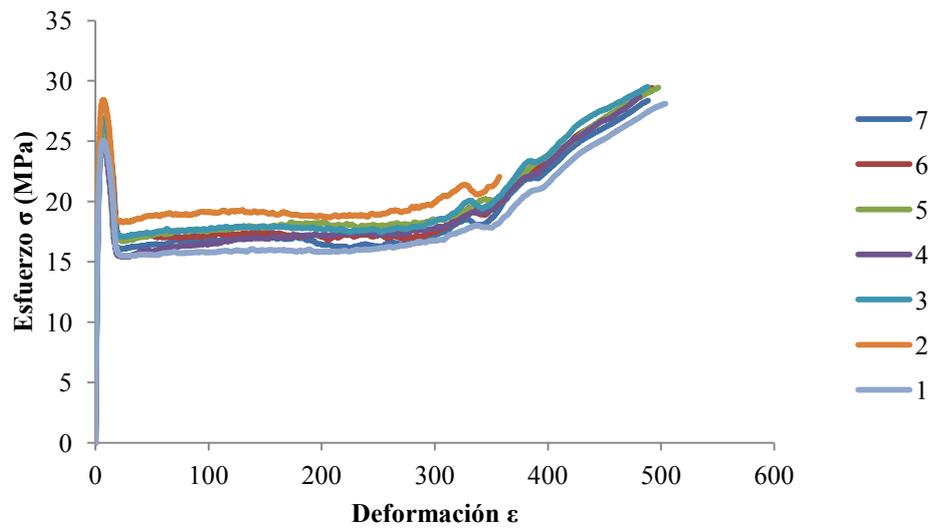


Figura C. 6 Curvas esfuerzo-deformación de probetas de la mezcla de PEAD 6200B con 10% PEUAPM

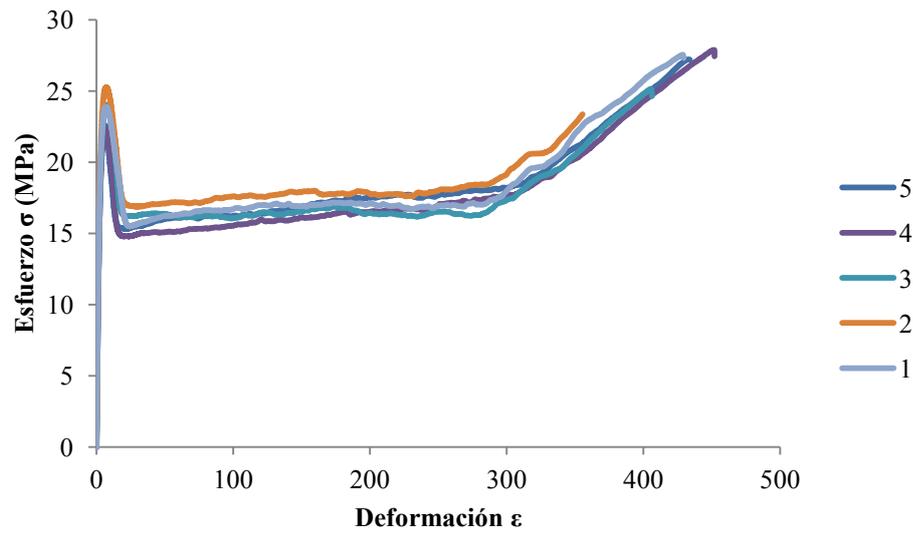


Figura C. 7 Curvas esfuerzo-deformación de probetas de la mezcla de PEAD 6200B con 20% PEUAPM

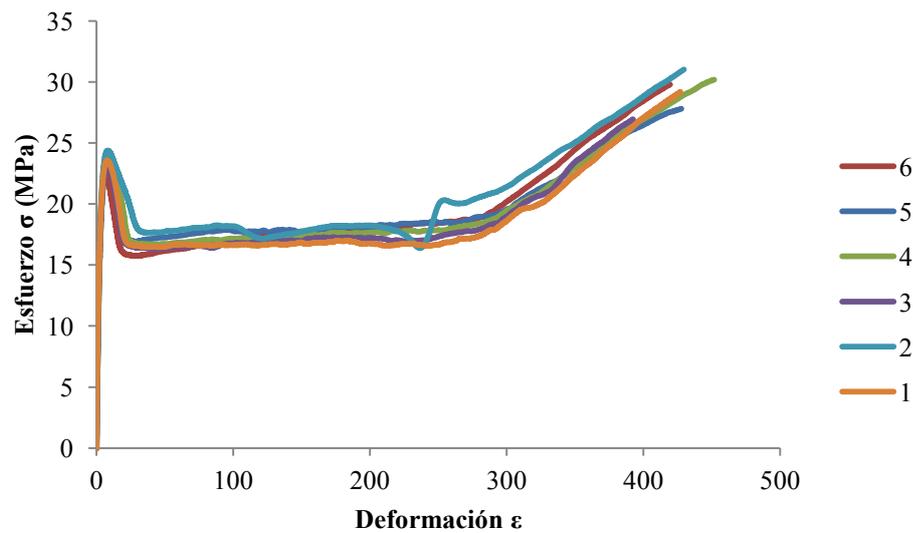


Figura C. 8 Curvas esfuerzo-deformación de probetas de la mezcla de PEAD 6200B con 30% PEUAPM sometidas a ensayos de tracción

Anexo D. Tablas de Módulo de Almacenamiento y Módulo de Pérdidas en función de la Frecuencia angular (*Crossover*) para los PEAD puros y sus mezclas con PEUAPM

Tabla D. 1 Módulo de Almacenamiento y Módulo de Pérdidas en función de la Frecuencia angular (*Crossover*) para el PEAD 6200B puro y sus mezclas con PEUAPM.

6200B/PEUAPM Composiciones	<i>Crossover</i>	
	w (rad/s)	G' (Pa)
100	8,853	25500
90/10	0,79055	15515
80/20	< 0,1	-
70/30	<< 0,1	-

Tabla D. 2 Módulo de Almacenamiento y Módulo de Pérdidas en función de la Frecuencia angular (*Crossover*) para el PEAD 2908APUV puro y sus mezclas con PEUAPM.

2908APUV/PEUAPM Composiciones	<i>Crossover</i>	
	w (rad/s)	G' (Pa)
100	>> 100	-
90/10	>100	-
80/20	14,875	33575
70/30	0,3938	9957,5