

EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO MECÁNICO DEL MÁRMOL SINTÉTICO BASADO EN MATERIALES COMPUESTOS POLIÉSTER – CARBONATO DE CALCIO

Jonathan Andrés Posada Piedrahita¹, Jorge Mario Herrera¹, Rosario Trujillo Camacho¹, María Esperanza López Gómez² y León Darío Pérez Pérez³.

¹ Ingenieros de Materiales, Universidad de Antioquia.

² Docente del Departamento de Ingeniería de Materiales, Grupos GIPIMME y GIMACYR, Universidad de Antioquia

³ Químico, Universidad de Antioquia.

Contacto: melopez@udea.edu.co

Calle 67 Número 53 – 108 Oficina 18-138, +57-4-2198540

Medellín, Colombia

Resumen

Los materiales compuestos basados en resinas de poliéster y carbonato de calcio son promisorios para la sustitución del mármol natural en varias aplicaciones tales como instalaciones sanitarias y decorativas. En el presente trabajo se evaluó las propiedades mecánicas de materiales compuestos de resina poliéster con diferentes contenidos de carbonato de calcio (5, 10, 15, 20, 25 y 30%). Se encontró que existe una estrecha dependencia entre la composición de las muestras y sus propiedades de resistencia a la tracción. Se determinó que a contenidos de carbonato de calcio superiores al 15% el material es completamente rígido. Alrededor de esta concentración se encuentra el límite de percolación mecánica del relleno en este tipo de materiales compuestos. La resistencia al impacto incrementó con la adición de relleno aun a concentraciones superiores a su límite de percolación, lo cual puede deberse a que la ruptura de la red de relleno absorbe parte de la energía que suministra el impacto.

Palabras clave: Mármol sintético, materiales compuestos de matriz polimérica, límite de percolación, propiedades mecánicas.

Abstract

Composite materials based on polyester resin and calcium carbonate are promissory for the substitution of natural marble in several applications such as sanitary and decorative usage. In this work, the mechanical performance of composite materials of polyester with different calcium carbonate loads (5, 10, 15, 20, 25 and 30 wt%) were evaluated. A close relationship between the composition of the samples and their traction resistance properties was found. It was determined that at calcium carbonate contents higher than 15 wt% the material is completely stiff. Around this composition the mechanical percolation threshold is reached for this of composite materials. The impact resistance increased with the addition of filler even at concentrations lower than the percolation threshold, which could be due to fact that breaking down the filler network absorbs part of the energy applied to induce the rupture.

Key words: Synthetic marble, polymer matrix composites, percolation threshold, mechanical properties.

1. INTRODUCCIÓN

La evolución de la humanidad ha estado marcada por el desarrollo y perfeccionamiento de nuevos materiales, los cuales han conllevado a su vez al diseño de medios de producción asociados y generación de bienes y servicios que contribuyen a la invención tecnológica y en general, a tener un mayor conocimiento sobre el origen, maleabilidad y utilidad de ellos.

El reto actual en el campo de los materiales compuestos de matriz polimérica consiste en encontrar las mejores asociaciones de carga - matriz, que permitan obtener una mejor sinergia de sus propiedades y por ende la obtención de materiales mejorados con mayores tiempos de vida útil [1]. Un material compuesto es una combinación de materiales insolubles entre sí, los cuales dan lugar a un nuevo material con propiedades y características específicas, que difieren de las propiedades intrínsecas de sus componentes. En los materiales compuestos se puede identificar una fase continua, constituida por la matriz, y otra fase discontinua, llamada refuerzo [2]. Las cargas más utilizadas en compuestos de matriz polimérica son: talco, carbonato de calcio, cuarzo, alúmina trihidratada, grafito, sílicas y fibra de vidrio y recientemente ha surgido un creciente interés académico por el uso de materiales nanoestructurados tales como los nanotubos de carbono de múltiple y simple pared y arcillas exfoliadas; sin embargo, estos materiales son más costosos y difíciles de dispersar [3-7].

En las últimas décadas, el uso de estos materiales ha generado grandes expectativas tanto a nivel científico como tecnológico debido a su gran facilidad de producción, bajos costos, baja densidad, alta resistencia química y resistencia a la ruptura, entre otras. Sus propiedades pueden ser modificadas variando el contenido y tipo de carga mineral, al igual que el polímero que sirve como matriz. Con el uso de esta tecnología se pueden producir materiales cada vez con mayor aplicabilidad en estructuras y en ambientes de alta temperatura.

En particular, los materiales compuestos de matriz polimérica termofija, se forman por la inclusión de un material relleno durante la etapa de formación o moldeo [8]. Los rellenos son generalmente cargas minerales que incrementan la resistencia mecánica del material y que presentan interacciones favorables con las cadenas de polímeros bien sea a través del establecimiento de enlaces químicos o a través de la oclusión de cadenas en la estructura macroporosa generada por la agregación de las partículas [9-12]. El incremento en las propiedades mecánicas, principalmente, se debe a dos factores; incremento en la viscosidad del medio; originado por la inclusión de las partículas minerales y a la disminución de la movilidad de las cadenas poliméricas.

Es necesario emplear contenidos apropiados de material reforzante ya que se observa que el desempeño del material compuesto incrementa en función del contenido de relleno hasta que se alcanza un valor crítico a partir del cual las partículas de reforzante floculan y constituyen puntos de fractura cuando el material es deformado [6].

Específicamente, para obtener mármol sintético, con el cual se pretende reemplazar la materia prima de origen natural en aplicaciones sanitarias y decorativas, se parte de una matriz polimérica reforzada

empleando carbonato de calcio principalmente debido a su bajo costo y que es un material de fácil acceso [1,13]. En consecuencia, el desarrollo de este tipo de materiales presenta un gran impacto industrial por la apreciable reducción en costos de producción y porque con su uso se logra el diseño de piezas con formas y tamaños ilimitados.

Las resinas poliéster son materiales promisorios para ser empleados como matrices para el desarrollo de mármoles sintéticos puesto que son buenos aislantes térmicos y eléctricos, anticorrosivos, tienen alta resistencia mecánica y son más livianos que los materiales convencionales [14].

El propósito del presente trabajo es el estudio de las propiedades mecánicas de mármol sintético, obtenido por el reforzamiento de una matriz polimérica termofija compuesta por resina poliéster y reforzada con carbonato de calcio grado comercial. Se evalúa el efecto del contenido de relleno sobre las propiedades de resistencia a la tracción, resistencia al impacto, temperatura de flexión bajo carga y dureza.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

El carbonato de calcio utilizado en las mezclas, la resina de poliéster previamente mezclada con estireno y el catalizador de cobalto al igual que el peróxido de metil etil cetona (MEK) fueron suministrados por Protokimica S.A. Colombia y se emplearon tal como se recibieron.

2.2 Caracterización del carbonato de calcio

La caracterización composicional del carbonato de calcio se realizó por fluorescencia de rayos X, empleando un equipo THERMO ARL OPTIMX (WDXRF), la cuantificación se hizo empleando una curva de calibración elaborada por el grupo de Espectrometría del Departamento de Ingeniería de Materiales de la Universidad de Antioquia para la cuantificación de óxidos. El tamaño de partícula promedio se determinó por técnicas granulométricas empleando tamices ASTM número 140, 200, 270 y 325.

2.3 Preparación del material compuesto

Se prepararon mezclas con diferentes contenidos de carbonato de calcio (5, 10, 15, 20, 25 y 30% p/p), las cantidades de resina poliéster y carbonato requeridas para cada composición fueron mezcladas manualmente y homogenizadas hasta obtener una pasta ópticamente homogénea, posteriormente se vaciaron en moldes, como se muestra en la figura 1 con el fin de obtener las probetas normalizadas para los ensayos que más adelante se describen. El curado se llevó a cabo empleando estireno como entrecruzante y 1.6 ml de MEK peróxido, como iniciador por cada 100 g de resina, durante 20 días a temperatura ambiente, al cabo del cual el material es retirado de los moldes.

2.4 Caracterización de los materiales compuestos

Los ensayos de resistencia al impacto IZOD se realizaron sobre probetas entalladas, las medidas se llevaron a cabo a temperatura ambiente de acuerdo con la norma ASTM D-256 en un medidor de resistencia al impacto de péndulo marca CEAST. Las propiedades de resistencia a la tracción de las diferentes mezclas fueron determinadas en un ensayo de tracción deformando a (5mm/min) en una máquina universal de ensayos Shimadzu AG con una celda de 250KN, las probetas y parámetros utilizados en el ensayo, se hicieron de acuerdo a la norma ASTM- D638 (véase figura 1).

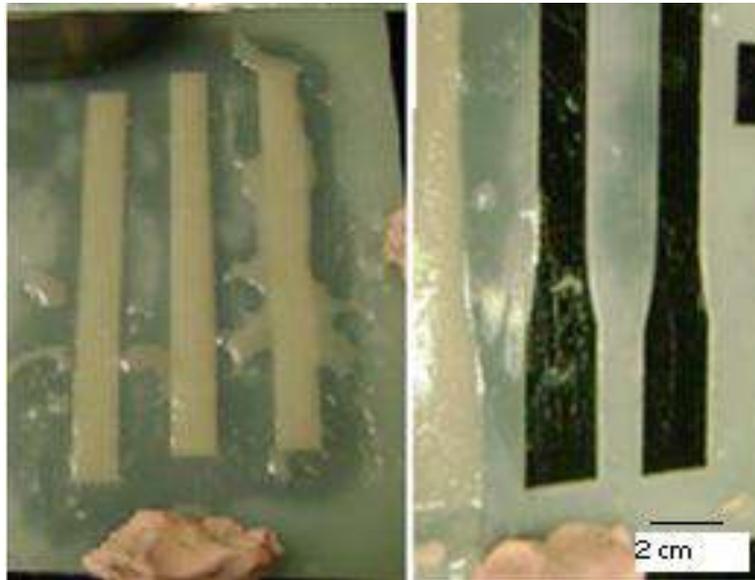


Figura 1. Fotografía de las probetas empleadas para HDT (izquierda) y resistencia a la tracción (derecha).

La temperatura de flexión bajo carga (HDT) se determinó en un medidor HDT CEAST de acuerdo con la norma ASTM D-648. La dureza SHORE D se midió de acuerdo con la norma ASTM D-2240, en un durómetro CEAST, cada valor reportado corresponde al promedio de 5 mediciones.

Las micrografías de los materiales compuestos que contienen 5, 10, 15, 20 y 25% de carbonato de calcio fueron obtenidas en un microscopio de luz transmitida empleando un aumento de 40X marca Olympus modelo CH30RF100. Para el análisis, las muestras antes de curarse fueron esparcidas sobre un porta objetos de vidrio y observadas en el microscopio sin ningún tratamiento adicional.

3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Caracterización del carbonato de Calcio

El tamaño de partícula y distribución para el carbonato de calcio se determinó granulométricamente y se encontraron los valores reportados en la tabla 1 y la figura 2; de acuerdo con la distribución allí mostrada, el tamaño de partícula del carbonato se centra alrededor de 55 μm .

<i>Número De Tamiz ASTM</i>	<i>Tamaño de Tamiz (μm)</i>	<i>Retenido % p/p</i>
140	106	14
200	75	24
270	53	33
325	45	23
Fondo		6
TOTAL		100

Tabla 1. Resultados obtenidos para el tamizado del carbonato de calcio.

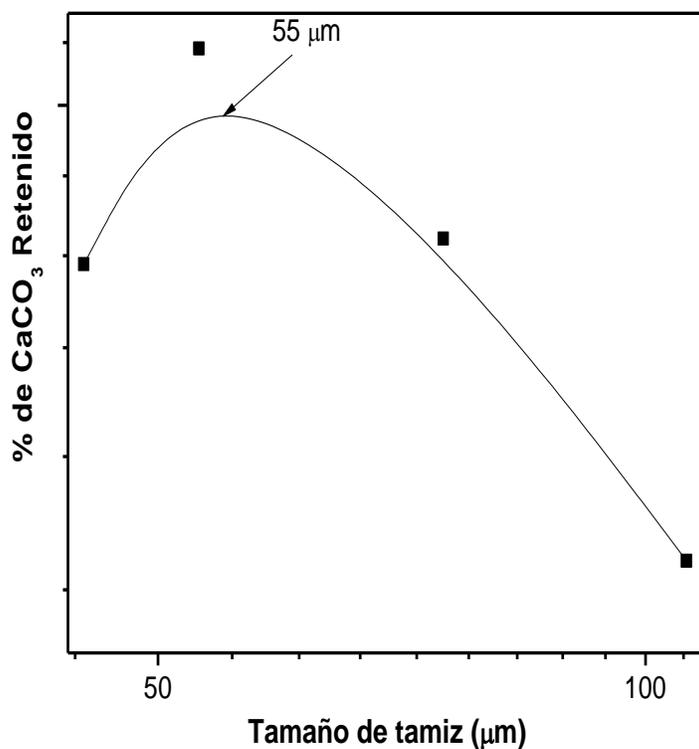


Figura 2. Distribución granulométrica del carbonato de calcio.

Los resultados del análisis composicional del carbonato de calcio son presentados en la tabla 2. Se puede observar que el material presenta alta pureza, el componente mayoritario es el CaO (56 % p/p), el porcentaje de pérdidas por ignición es de 43 % p/p, de donde se infiere que la muestra presenta una pureza cercana al 99% p/p.

3.2 Caracterización mecánica de los materiales compuestos

Los resultados obtenidos en las pruebas de tracción se muestran en la figura 3 y los correspondientes valores de módulo elástico, esfuerzo y deformación máxima obtenidos de las curvas en la tabla 3.

A partir de los ensayos de resistencia a la tracción se puede observar dos comportamientos mecánicos diferentes que dependen del contenido de carbonato de calcio. A niveles bajos de carga (menores al 20%), las curvas esfuerzo – deformación de los materiales compuestos exhiben dos regiones; una elástica y otra plástica; en general, en este rango de concentración se observa que a medida que incrementa el contenido de relleno, la pendiente de la región elástica, es decir el módulo de Young, incrementa notoriamente, paralelamente se observa que el esfuerzo máximo incrementa mientras que la deformación de ruptura disminuye.

Un comportamiento diferente se obtiene cuando el porcentaje de carbonato de calcio es del 20% o superior, los materiales solo exhiben una región elástica y la ruptura se presenta a deformaciones menores, este comportamiento es característico de materiales poliméricos rígidos.

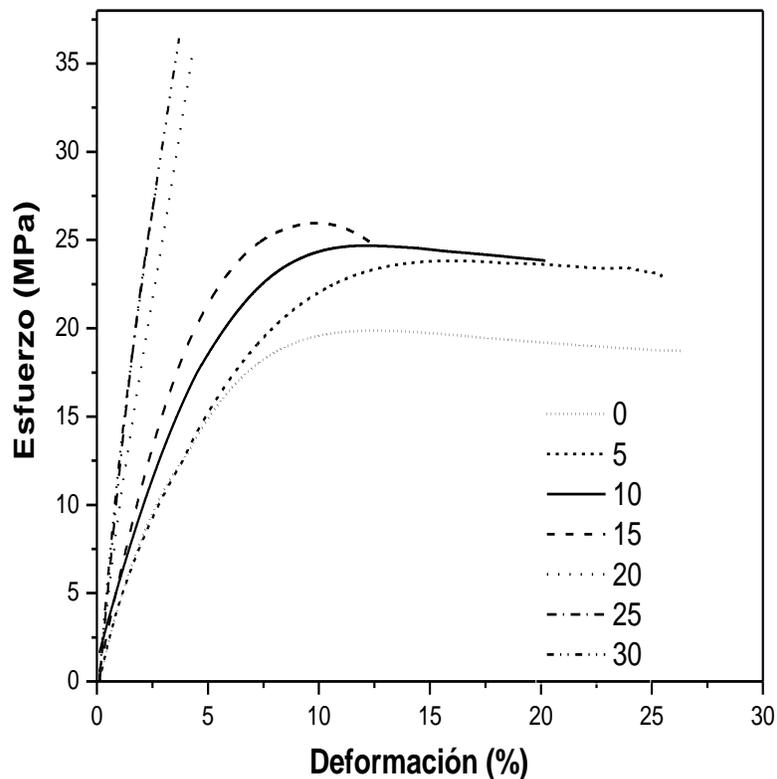


Figura 3. Curvas esfuerzo – deformación obtenida en los ensayos de tracción para las muestras con diferentes contenidos de CaCO₃.

$\% \text{CaCO}_3$	E (MPa)	σ_{ruptura} (MPa)	ε (%)
0	526	19	27
5	539	23	24
10	614	24	20
15	690	25	12
20	1168	35	4.3
25	1343	28	2.7
30	1479	36	3.7

Tabla 3. Resultados de las pruebas de resistencia a la tracción obtenidas para las diferentes formulaciones.

Dónde:

E: Módulo elástico.

σ_{ruptura} : Esfuerzo de ruptura.

ε : Deformación de ruptura.

El valor de módulo elástico en una muestra polimérica reforzada se debe a dos factores; en primer lugar, a la facilidad con la que los ángulos y distancias de enlace se deforman de manera reversible y segundo a la formación de una posible red de partículas de relleno, las cuales puede también deformarse reversiblemente tras el rompimiento y restablecimiento de enlaces débiles tales como puentes de hidrógeno o interacciones electrostáticas responsables por la agregación de las partículas.

El primer factor es predominante a contenidos bajos de relleno, el incremento en el valor de módulo se debe a la disminución en el volumen libre de las cadenas poliméricas y a la reducción en la movilidad segmental puesto que la presencia del sólido afecta la forma en la cual las macromoléculas se agregan a un en el estado amorfo.

El segundo factor que gobierna el desempeño mecánico de los materiales compuestos de matriz polimérica cuando la concentración de relleno excede el valor límite de percolación mecánica, adicional a la deformación de los ángulos y longitudes de enlace, es la deformación de la red formada por las partículas del relleno, lo cual obviamente conlleva a un incremento abrupto en las propiedades mecánicas.

El modelo de Guth and Gold empleado para predecir el incremento en el valor del módulo de Young para materiales reforzados, matemáticamente descrito por la ecuación 1, considera el efecto que tienen partículas esféricas sobre las características de flujo del polímero, sin tener en cuenta su posible

agregación [15], información más detallada sobre la aplicación de este modelo en el campo de materiales compuestos puede encontrarse en las referencias que a continuación se citan [16-18].

La figura 4 presenta el valor de módulo elástico relativo de los materiales compuestos obtenidos experimentalmente y el valor estimado a partir de la ecuación 1. E y E_0 son los valores de módulo Young del material compuesto y la matriz polimérica no reforzada, respectivamente. ϕ es la fracción en volumen del relleno, calculada teniendo en cuenta los correspondientes contenidos en peso de CaCO_3 y el valor de densidad de cada una de las fases.

$$E/E_0 = (1 + 2.5\phi) \quad (1)$$

A bajos contenidos de relleno, se observa buena correlación entre los valores experimentales y los estimados a partir del modelo. Sin embargo, cuando el contenido de reforzante es superior al 15% se observa un drástico incremento en el valor del módulo. Como se mencionó previamente, el modelo de Guth and Gold solo considera el efecto de partículas sólidas, no interactuantes, dispersas en la matriz polimérica. A bajas concentraciones de carbonato de calcio esta condición se cumple y por tanto el modelo reproduce bien el comportamiento de los materiales compuestos, sin embargo, a concentraciones superiores al 15% el valor de módulo elástico relativo excede el valor estimado, lo cual sugiere la agregación de las partículas, que puede darse a través de interacciones electrostáticas, probablemente, resultantes de especies cargadas en la superficie de las partículas, de tal forma que cuando se deforma el material ambos, matriz y red de relleno, absorben el esfuerzo aplicado.

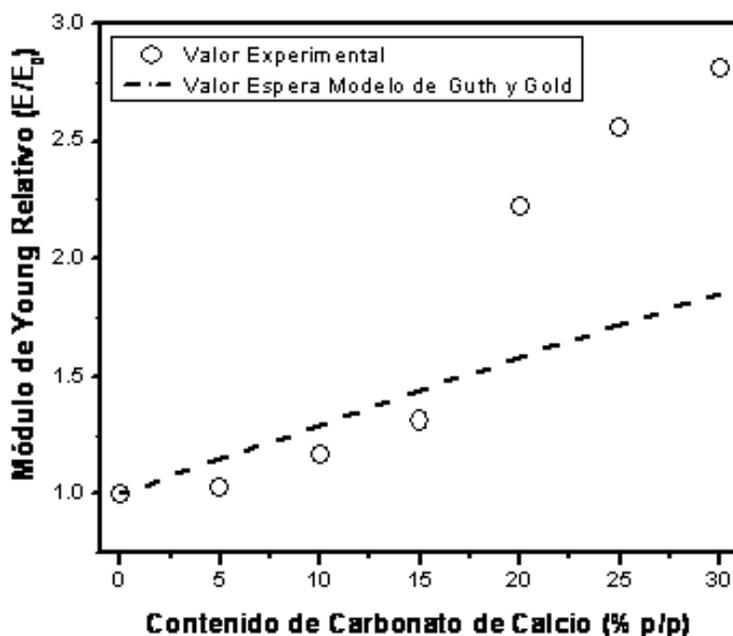


Figure 4. Valores de módulo elástico para cada una de las composiciones de carbonato de calcio y su ajuste al modelo de Guth y Gold.

La microscopía óptica de luz transmitida fue empleada con el fin de caracterizar la morfología de materiales compuestos en los dos rangos de concentración previamente determinados. La figura 5 presenta las micrografías de las muestras que contienen 5, 10, 15, 20 y 25% de carbonato de calcio. A composiciones de 5 y 10% se observan partículas individuales y algunos agregados aislados; a 15% se observa una mayor cantidad de agregados, sin embargo no es evidente que estén interconectados.

En las micrografías de las muestras que contienen 20 y 25 % de relleno se observa una mayor concentración de agregados interconectados. Indicando que límite de percolación mecánica para el sistema poliéster + carbonato de calcio se presenta entre el 15 y el 20%, lo cual está relacionado con el cambio drástico observado en el comportamiento en los ensayos de tracción para estas dos composiciones.

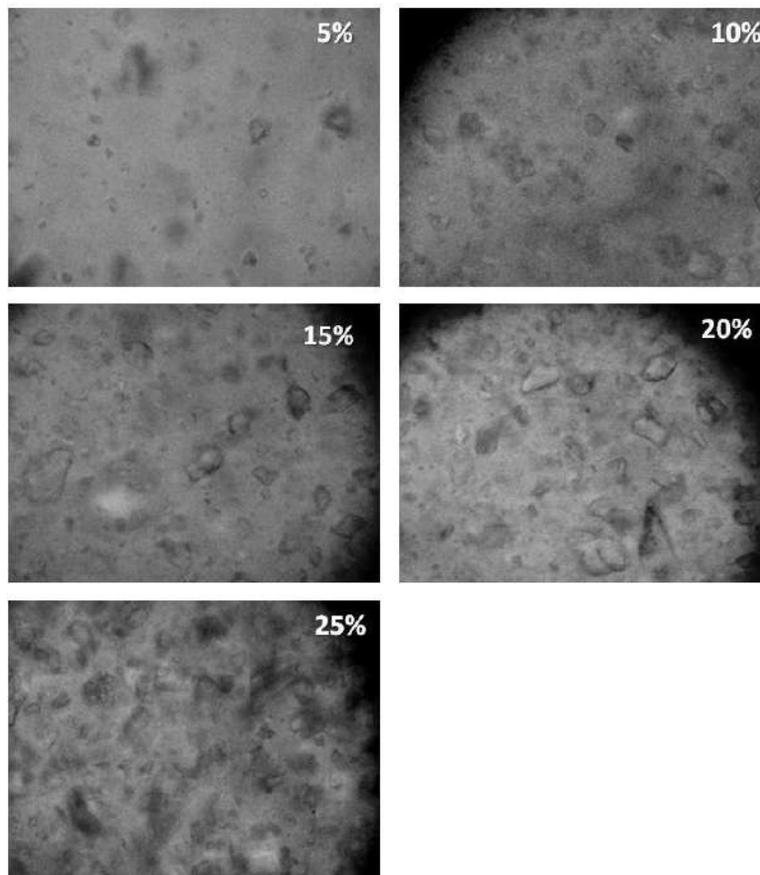


Figura 5. Micrografías ópticas de luz transmitida para diferentes composiciones de los materiales compuestos a 40x.

La dispersión de las partículas de carbonato de calcio en la matriz polimérica es el resultado de dos fenómenos que son competitivos y que se presentan simultáneamente; el primero es la agregación de partículas de relleno, la cual se presenta en general por la formación de enlaces interpartícula del tipo puente de hidrógeno e interacciones electrostáticas, en el caso del carbonato de calcio especies

cargadas en la superficie de las partículas y sus correspondientes contraiones generan la agregación, como se discutió previamente [19].

El segundo fenómeno que debe ser considerado es el posible establecimiento de interacciones intermoleculares, en el caso específico del poliéster, sus características electrónicas dependen de la presencia de grupos fenilos y enlaces éster, probablemente el tipo de interacción que promueve la adhesión de las cadenas de polímero a la superficie de las partículas de carbonato sean del tipo ión – dipolo.

A bajas concentraciones de reforzante se favorece la dispersión del relleno debido a la baja probabilidad de que las partículas calezcan; cuando incrementa la concentración aumenta significativamente la probabilidad de que se formen agregados. El límite de percolación mecánica se establece cuando los agregados formados están interconectados, la concentración a la cual la percolación ocurre depende principalmente de la naturaleza química del reforzante, el tamaño de partícula y su morfología. Para rellenos con altas relaciones de aspecto tales como nanotubos de carbono, se reportan límites de percolación en matrices poliméricas a concentraciones tan bajas como el 1% o aun inferiores [20]. En el caso del carbonato el valor alto de límite de percolación puede deberse a que presenta un tamaño de partícula grande y a la formación de agregados locales, como ha sido discutido en estudios previos [18].

Lograr incrementos en la resistencia a la tracción sin reducir la resistencia al impacto es un aspecto desafiante en el diseño de nuevos materiales basados en polímeros reforzados, puesto que el reforzamiento conlleva al incremento en la rigidez del sistema. En la tabla 4 se presentan los valores de energía de ruptura para probetas estándar preparadas para cada uno de las composiciones. Los datos obtenidos muestran un incremento en la resistencia al impacto con la adición de carbonato de calcio hasta un 20%, a concentraciones superiores la tendencia es a que este valor disminuya.

En términos generales, el incremento en la rigidez del sistema conlleva a la reducción en la resistencia al impacto. Sin embargo, en el caso de resinas de poliéster reforzadas un escenario completamente diferente debe ser considerado. El poliéster insaturado una vez curado empleando estireno como entrecruzante presenta una alta rigidez intrínseca, la adición de relleno incrementa la rigidez de las cadenas principalmente por la reducción del volumen libre y por la posible adsorción de segmentos de cadena a la superficie de las partículas.

Por otro lado, el carbonato de calcio, aun a concentraciones muy bajas, tiende a agregarse, tal como se discutió previamente, es más favorable la agregación de las partículas sólidas que la adhesión de macromoléculas a su superficie. Los agregados de carbonato de calcio, que se forman por la asociación reversible de las a través de fuerzas Coulúmbicas, pueden contribuir a absorber parte de la energía suministrada al material para provocar su ruptura mediante la disociación de enlaces inter-partícula.

Cuando se emplea una concentración de 20% de carbonato calcio el mayor valor de resistencia al impacto puede deberse a la formación del retículo de relleno. Sin embargo, la adición de cantidades superiores de carga conlleva a que se reduzca la cantidad de polímero responsable de la dispersión de los agregados del mineral y por tanto el debilitamiento de la matriz polimérica.

Los valores de dureza, también presentados en la tabla 4, muestran un ligero incremento en esta propiedad con la adición de carbonato de calcio, los valores máximos se obtienen para las concentraciones más altas a las cuales, como se ha ampliamente discutido, se da la formación de la red de partículas de relleno. Un comportamiento similar es observado para la temperatura de deflexión bajo carga, solo leves incrementos son observados. Probablemente, tanto la dureza como la temperatura de deflexión bajo carga dependan de la estructura de la matriz polimérica y son ligeramente afectados por reducciones en la movilidad segmental del poliéster por la presencia del relleno.

<i>Contenido de CaCO₃ (%p/p)</i>	<i>Energía de ruptura (J)</i>	<i>Dureza Shore D</i>	<i>Temperatura de deflexión T(°C)</i>
0	0.57	82	41
5	0.61	82	41
10	0.63	83	42
15	0.88	84	42
20	0.74	85	44
25	0.74	86	42
30	0.70	84	42

Tabla 4. Valores de energía de ruptura, dureza y temperatura de deflexión bajo carga medidos para los materiales compuestos formulados.

4. CONCLUSIONES

En este estudio se encontró que al incrementar el contenido de carbonato de calcio los materiales compuestos basados en poliéster pierden plasticidad e incrementa su rigidez. A concentraciones entre el 15 y 20 % de CaCO₃ se localiza su límite de percolación mecánica caracterizado por un cambio abrupto en el valor de módulo elástico.

Contenidos de carbonato de calcio superiores al 25 % incrementan notoriamente la rigidez del material compuesto y por tanto se deteriora su resistencia al impacto. La elaboración de mármol sintético empleando concentraciones superiores a este valor no es favorable en cuanto a la resistencia mecánica de los materiales compuestos obtenidos.

5. REFERENCIAS

- [1] Barrete S, Additives for Polymers, 2005; 2005n: 12-12.
- [2] Miravete A, Materiales Compuestos, Barcelona, Editorial Reverte 2003.
- [3] Lopez B, Perez L, Mesa M, Sierra L, Devaux E, Camargo M, Campagne C, Giraud G. Annual Technical Conference - ANTEC, Conference Proceedings, 2005, pp 192-196.
- [4] Mark J E, Acc. Chem. Res., 2006; 39n: 881-888.
- [5] Zhou X-W, Zhu Y-F, Liang J, Materials Research Bulletin, 2007; 42n: 456-464.
- [6] Perez L D, Giraldo L F, Brostow W, Lopez B, e-polymer, 2007.
- [7] Perez L D, Giraldo L F, Lopez B L, Hess M, Macromolecular Symposia, 2006; 245-246n: 628-640.
- [8] Cantor B, Goringe M J, Aerospace Materials, Institute of Physics Publishing, Londres, 2001.
- [9] Castellano M, Conzatti L, Costa G, Falqui L, Turturro A, Valenti B, Negroni F, Polymer, 2005; 46n: 695-703.
- [10] Ansarifar A, Shiah S F, Bennett M, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2006; 26n: 454-463.
- [11] Vidal A, Haidar B, Soft Materials, 2007; 5n: 155-167.
- [12] Wei Hong Zhong, Li J, Lukehart C M, Xu L R, Polymer Composites, 2005; 26n: 128-135.
- [13] Rai U S, Singh R K, Materials Letters, 2004; 58n: 235-240.
- [14] Besednjak A, Materiales Compuestos: Procesos de Fabricación de Embarcaciones, Barcelona, Ediciones UPC, 2005.
- [15] Bokobza L, Polymer, 2007; 48n: 4907-4920.
- [16] Frogley M D, Ravich D, Wagner H D, Composites Science and Technology, 2003; 63n: 1647-1654.
- [17] Wu Y-P, Jia Q-X, Yu D-S, Zhang L-Q, Polymer Testing, 2004; 23n: 903-909.
- [18] Perez L D, Zuluaga M, Kyu T, Mark J, Lopez B, Polymer Engineering & Science, 2009; 49n: 866-874.
- [19] Chih-Cheng P, Astrid G, Markus D, Volker A, Polymers for Advanced Technologies, 2005; 16n: 770-782.
- [20] Bae S W, Kim K, Han Y D, Kim S H, Joo J, Choi J H, Lee C J, Synthetic Metals, 2009; 159n: 2034-2037.