

EVALUACIÓN DE COMPUESTOS DE POLIETILENO CON CARGAS DE CaCO₃ Y SiO₂

Leyla Jaramillo¹, Juan C. Posada^{2*}, Luis García³

1: Ph.D(c) Ciencia y tecnología de materiales, Instituto Tecnológico Metropolitano, Grupo de Materiales Avanzados y Energía. Medellín, Colombia

2: Msc. Automatización, Instituto Tecnológico Metropolitano, Grupo de Materiales Avanzados y Energía. Medellín, Colombia

3: MBA Gestión de proyectos, Instituto Tecnológico Metropolitano, Grupo de Materiales Avanzados y Energía. Medellín, Colombia

* Contacto: juancposada@itm.edu.co

RESUMEN

El presente trabajo describe la evaluación de compuestos a partir de polietileno de baja densidad (PEBD) con nano cargas de CaCO₃, SiO₂ entre un 2 y 5 % en peso, y anhídrido maléico (AHM) como agente compatibilizante. Se usó mezclado en fundido en un reómetro de torque para la preparación de las mezclas, de las cuales se caracterizaron sus propiedades térmicas, reológicas y mecánicas y se compararon con el comportamiento de la matriz polimérica. La adición de las cargas proporcionó un aumento de la viscosidad así como en el módulo de elasticidad y resistencia a la tensión. Adicionalmente no se presentaron variaciones significativas en las temperaturas de procesamiento y el porcentaje de cristalización. En general los compuestos poliméricos investigados presentan una ganancia en cuanto a propiedades físico mecánicas, sin sacrificar las condiciones de procesabilidad.

Palabras Clave: *Polietileno, Carbonato de calcio, Sílice amorfa*

ABSTRACT

This study describes the evaluation of compounds from low density polyethylene (LDPE) with nano-fillers of CaCO₃, SiO₂ (2-5% wt). Composites were prepared in a torque rheometer with maleic anhydride (MAH) as coupling agent. Thermal, mechanical, and rheological properties of the blends were characterized and compared with the behavior of the polymer matrix. The addition of the fillers provided an increase in the viscosity, elastic modulus, and tensile strength. Additionally, no significant changes were presented in the processing temperatures and in the crystallization degree. In broad terms the investigated polymeric compounds exhibit a gain in terms of physical and mechanical properties without sacrificing processability conditions.

Keywords: *Polyethylene, Calcium carbonate, Amorphous silica*

1 INTRODUCCIÓN

Los polímeros reforzados con cargas inorgánicas han generado un gran interés académico e industrial ya que las cargas adicionales modifican propiedades mecánicas y físicas importantes, como módulo elástico, dureza, resistencia a la fluencia, así también su procesabilidad y costos,

[1]. Dentro de las cargas inorgánicas comunes para termoplásticos se encuentran el carbonato de calcio, talco, caolín, mica, entre otros, que han permitido expandir la gama de usos del polímero. Se ha investigado la adición de cargas con diferentes tamaños de partículas en termoplásticos, las de tamaño nanométrico (1-100 nm) han arrojado mayores incrementos en las propiedades mecánicas, comparadas con las cargas de tamaño micrométrico, debido a su gran área superficial; así también la adición de modificadores de superficie en las cargas o agentes compatibilizantes en las mezclas han generado mejores resultados [2], [3], [4]. Nano cargas como nanopartículas de sílice y carbonato de calcio se han usado en matrices como polipropileno [5], [2], polietileno de alta densidad [6], [7], poliestireno [8], polivinil cloruro entre otros termoplásticos, [9], [10]. Los tamaños de partícula para la mayoría del CaCO₃ comercial varía entre 1 y 50 μm, [2]. El polietileno es una de las poliolefinas de mayor importancia tanto académica como industrial, debido a sus propiedades mecánicas y de procesabilidad que proporcionan una amplia gama de aplicaciones. El presente trabajo describe las características de los compuestos poliméricos obtenidos con cargas de carbonato de calcio y sílice amorfa de tamaños de partícula inferiores a los usados comercialmente. Los resultados son preliminares y hacen parte de una investigación enfocada a la evaluación de diferentes cargas inorgánicas en matrices poliolefínicas.

2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Preparación de mezclas

Se prepararon nanocompuestos a partir de polietileno de baja densidad (PEBD) como matriz, carbonato de calcio (CaCO₃) y sílice amorfa sintética (SiO₂, Cabot Corporation) entre 2 y 5% como cargas. El CaCO₃ usado tiene un diámetro medio de 0.8μm y la sílice amorfa de 0.25μm y una superficie específica de 200 m²/g. Como agentes de la funcionalización se usó anhídrido maléico (AHM) en un 5% y como iniciador de la reacción de funcionalización se empleó 0.2 % de peróxido de dicumilo. La compatibilización se realizó por mezcla reactiva, de acuerdo con condiciones de mezcla utilizadas en investigaciones previas, [11], [12], [13], [14]. Se utilizó un mezclador interno Haake Rheodrive 7 PolyLab OS equipado con rotores tipo Roller, a una temperatura controlada de 190 °C y una velocidad de 60 rpm durante 7 minutos; los componentes de la mezcla se adicionaron según el orden sugerido en la norma ASTM D3182 – 2007. Las mezclas formuladas se detallan en la Tabla 1. Se utilizó una inyectora de laboratorio a con una capacidad de plastificación de 45 cm³, a una temperatura de 190 °C, con una presión de inyección de 75 bar, para la obtención de probetas para los diferentes ensayos.

Tabla 1. Formulación de mezclas

Mezcla	PEBD %	CaCO3 %	SiO2 %
1	90	5	0
2	93	2	0
3	90	0	5
4	93	0	2
5	100	0	0

2.2 Caracterización de las mezclas

Se analizaron las propiedades mecánicas de las mezclas preparadas mediante un ensayo de tensión en una máquina universal de ensayos Shimadzu AGX 100 KN, a una velocidad de ensayo de 50 mm/min y bajo temperatura ambiente controlada de 23 ± 2 °C, de acuerdo con la norma ASTM D 638.

Para determinar el comportamiento térmico se usó calorimetría diferencial de barrido (DSC), 2910, TA Instruments, utilizando el método para la determinación de transiciones de primero y segundo orden basado en las normas ASTM 3417-99 y 3418-99. Los ensayos se realizaron entre 35 y 200 °C, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se calculó el porcentaje de cristalización (X_c) de acuerdo con la ecuación (1) reportada en la literatura, [15] [16].

$$X_c = \frac{\Delta E_f}{\Delta E_c} * 100 \quad (1)$$

Donde ΔE_f es la energía de fusión del material cristalino (según DSC) y ΔE_c es la energía del material totalmente cristalino (288 J/g para PEBD) .

Se analizó la viscosidad en función de la tasa de cizalladura mediante un reómetro rotacional AR 2000, de geometría plato-plato a una temperatura de medición de 190°C y una frecuencia entre 0,1-100 Hz, bajo el método estándar ASTM D4440.

La dispersión de las cargas se determinó para cada muestra a través de microscopía electrónica de barrido (SEM), (microscopio JEOL JSM-6490LV) usando un sistema de microanálisis EDX para detectar los elementos de interés presentes en los compuestos poliméricos.

2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1 Propiedades mecánicas de las mezclas

En la figura 1 se describen los resultados para el ensayo de tensión, se observa que la carga reforzante de CaCO_3 , produce un incremento del orden del 35% y el 24% para las mezclas 1 y 2 respectivamente y para la carga de sílice se evidenció un incremento del orden del 26 % para la mezcla 3 y del 2% para la mezcla 4, con respecto al material original PEBD que corresponde a la mezcla 5.

El efecto causado por las cargas de CaCO_3 y SiO_2 , en las mezclas 1, 2, 3 y 4 en la deformación de la resistencia bajo tensión en comparación con el PEBD, se observa una disminución entre un 71% al 79%, como se observa en la figura 1. Para efectos del módulo de elasticidad se observa un incremento para las mezclas 1 y 2 del 17% y el 11% respectivamente y para las mezclas 3 y 4 del 15% y el 3%. El aumento de la presencia de cargas, causa un aumento en la resistencia a la deformación, y en el módulo de elasticidad, debido al aumento de la rigidez [17]

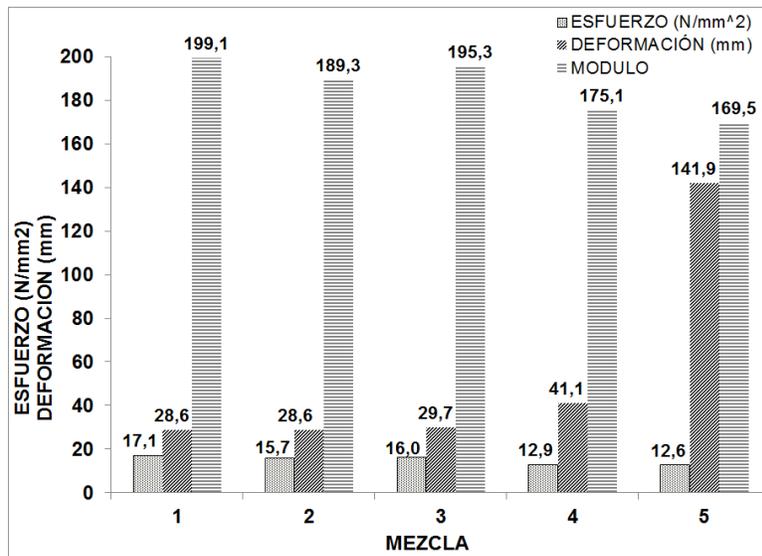


Figura 1. Propiedades mecánicas de las mezclas

2.2 Efecto de las cargas en la cristalización del PEBDL

En la Tabla 2, se pueden observar los resultados de la energía de fusión y temperaturas de fusión para las diferentes mezclas.

Tabla 2. Resultados DSC para compuestos obtenidos

Mezcla	ΔE_f (J/g)	T_f (°C)	X_c (%)
1	109.57	111.70	38.05
2	108.68	110.79	37.74
3	108.93	111.04	37.82
4	107.91	109.86	37.50
5	103.00	109.62	40-55

Según la tabla 2, en las mezclas se evidencia un aumento de aproximadamente 3°C en la temperatura de fusión T_f , con respecto a la del PEBD. Al evaluar el porcentaje de cristalización se observa una disminución alrededor del 5%, siendo esta disminución más significativa en la mezcla 4.

2.3 Efecto de las cargas en la viscosidad

En la Figura 2 se indican las curvas de viscosidad de los diferentes materiales evaluados con y sin carga. Se puede observar que para los materiales con carga, se incrementa la viscosidad con respecto al PEBD sin carga. El rango de velocidades de cizalladura típicas en el proceso de inyección se encuentra entre 500 y 10000 [1/s], lo que indica que las mezclas obtenidas a partir

de PEBD, pueden presentar un buen comportamiento bajo este proceso, [16].

El grado de distribución de las partículas en la matriz polimérica, causan una variación significativa en el aumento de la viscosidad, en la figura 2 se observa un incremento en la viscosidad entre un 29% al 79%, lo que indica la interacción de las partículas en la matriz polimérica. La fuerza de atracción de las partículas, va ligada tanto al tamaño como al área de contacto [18].

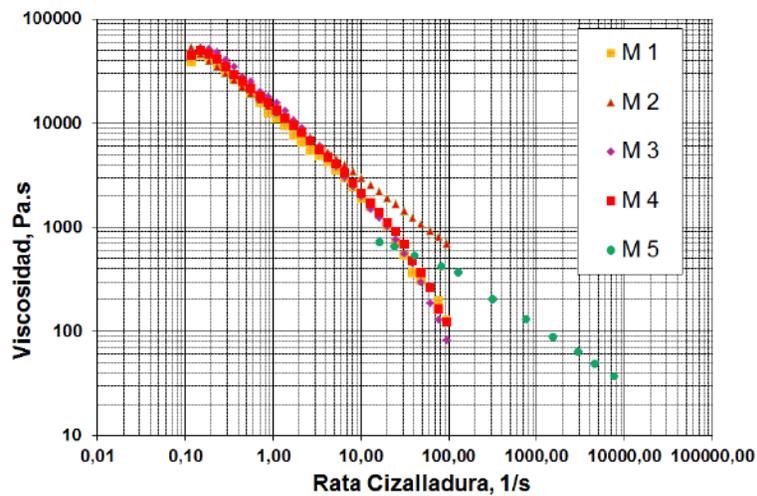
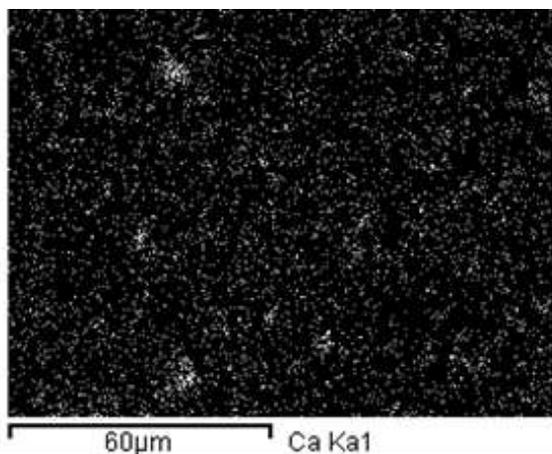


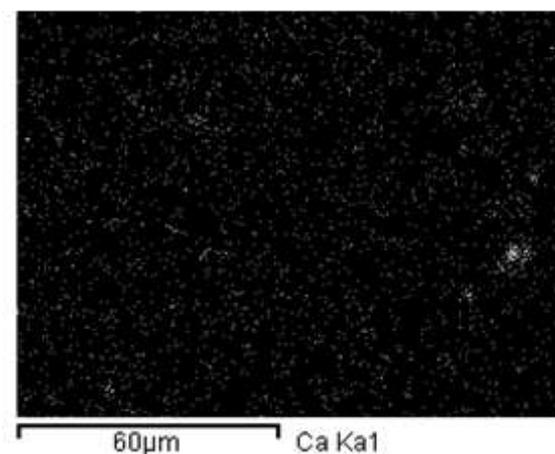
Figura 2. Efecto de la rata de cizalladura sobre la viscosidad

2.4 Distribución de las cargas

De acuerdo con el microanálisis EDX para los elementos de interés en las mezclas (Ca y Si), se pueden observar mejores distribuciones de las cargas para los compuestos PEBD-SiO₂ tal como se observa en la figura 3. Estas distribuciones de las cargas son consistentes con el incremento en las propiedades físico-mecánicas como en la viscosidad.



a)



b)

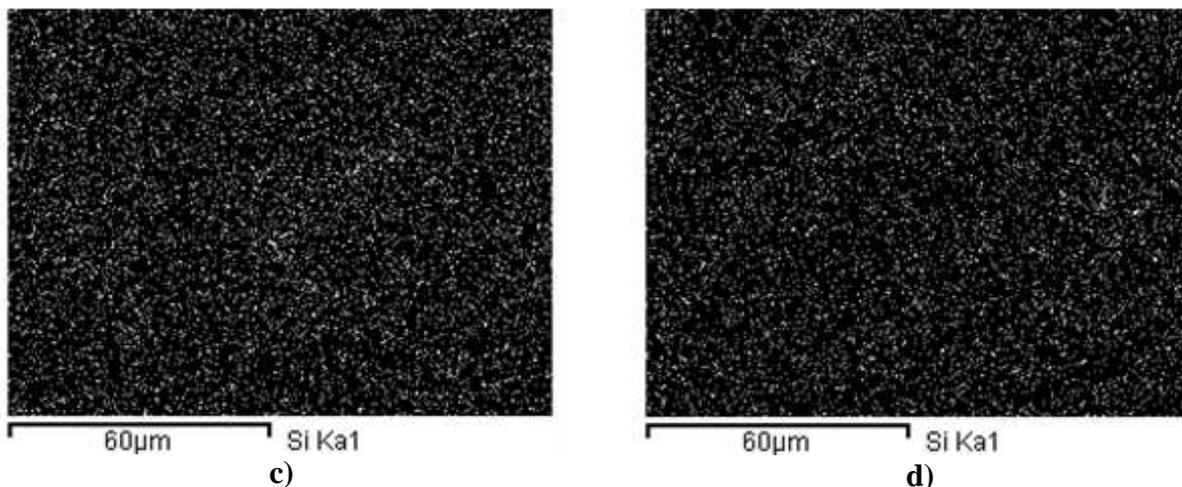


Figura 3. Distribución semicuantitativa de Ca y Si en las mezclas mediante EDX, a) M1, b) M2, c) M3 y d) M4

3 CONCLUSIONES

Se prepararon compuestos con matriz de PEBD con 2 y 5% de CaCO_3 y SiO_2 respectivamente mediante mezclado en fundido utilizando un reómetro de torque y anhídrido maléico como compatibilizante. Se obtuvieron mezclas con buena dispersión de la carga en la matriz polimérica, posiblemente por la acción del compatibilizante entre las fases del compuesto. Las mezclas de PEBD- SiO_2 presentaron las mejores distribuciones. Para entender la relación entre las fases serían necesarios ensayos para cuantificar el tamaño de las partículas y su dispersión, quedando como futuros estudios. Las mezclas muestran un aumento de la viscosidad con la adición de las cargas, otorgándole ganancia en las propiedades físico mecánicas, sin sacrificar las condiciones de procesabilidad. También la adición de estas cargas no supone un aumento de la temperatura de procesamiento, indicadas según los valores obtenidos para la T_f .

4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. D. R. Paul and L. M. Robeson, "Polymer nanotechnology: Nanocomposites," *Polymer*, vol. 49, no. 15, pp. 3187–3204, Jul. 2008.
2. C.-M. Chan, J. Wu, J.-X. Li, and Y.-K. Cheung, "Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites," *Polymer*, vol. 43, no. 10, pp. 2981–2992, May 2002.
3. D. Nwabunma and T. Kyu, *Polyolefin composites*. Wiley, 2007, p. 617.
4. P. Galli and G. Vecellio, "Technology: driving force behind innovation and growth of polyolefins," *Progress in Polymer Science*, vol. 26, pp. 1287–1336, 2001.
5. V. N. Dougnac, R. Alamillo, B. C. Peoples, and R. Quijada, "Effect of particle diameter on the permeability of polypropylene/ SiO_2 nanocomposites," *Polymer*, vol. 51, no. 13, pp. 2918–2926, Jun. 2010.
6. J. Gonz, C. Albano, M. Ichazo, and D. Berenice, "Effects of coupling agents on mechanical and morphological behavior of the PP / HDPE blend with two different CaCO_3 ," vol. 38, pp. 2465–2475, 2002.

7. S. Sahebian, S. M. Zebarjad, J. V. Khaki, and S. a. Sajjadi, "The effect of nano-sized calcium carbonate on thermodynamic parameters of HDPE," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209, no. 3, pp. 1310–1317, Feb. 2009.
8. Y. Gao, "MECHANICAL PERFORMANCE OF NANO-CaCO₃ filled polystyrene composites," *Acta Mechanica Solida Sinica*, vol. 22, no. 6, pp. 555–562, 2009.
9. R. Avolio, G. Gentile, M. Avella, C. Carfagna, and M. E. Errico, "Polymer–filler interactions in PET/CaCO₃ nanocomposites: Chain ordering at the interface and physical properties," *European Polymer Journal*, vol. 49, no. 2, pp. 419–427, Feb. 2013.
10. M. Bailly, M. Kontopoulou, and K. El Mabrouk, "Effect of polymer/filler interactions on the structure and rheological properties of ethylene-octene copolymer/nanosilica composites," *Polymer*, vol. 51, no. 23, pp. 5506–5515, Oct. 2010.
11. C. Rosales, R. Perera, M. Matos, V. Contreras, and J. Palacios, "Nanoarcillas y su aplicación en polímeros," vol. 2, no. 1, pp. 27–28, 2009.
12. C. Rosales, R. Perera, M. Matos, T. Poirier, and H. Rojas, "Influencia de morfología sobre las propiedades mecánicas de nanocompuestos y mezclas de polímeros," *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, vol. 26, no. 1, pp. 3–19, 2006.
13. M. J. Rojas Belizario, "Síntesis y caracterización de agentes compatibilizantes obtenidos a partir de polietilenos funcionalizados con anhídrido maléico y derivados de aminopiridina," Universidad de Oriente, 2013.
14. M. A. Semsarzadehl, M. Mehrabzadeh, and M. Salehi, "New Aspects of the Reaction of HDPE with Maleic Anhydride," vol. 8, pp. 271–278, 1999.
15. A. Dorigato and A. Pegoretti, "Fracture behaviour of linear low density polyethylene – fumed silica nanocomposites," *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 79, pp. 213–224, Jan. 2012.
16. T. Osswald, G. Menge, J. Flórez, and L. Flórez, *Ciencia de Polímeros para Ingenieros*, Primera. Cúcuta: Editorial Guaduales, 2010, p. 340.
17. T. Oswald, *Procesado de Polímeros fundamentos*, 1st ed. Wisconsin-USA, 2003, pp. 1–293.
18. M. a. Osman and A. Atallah, "Effect of the particle size on the viscoelastic properties of filled polyethylene," *Polymer*, vol. 47, no. 7, pp. 2357–2368, Mar. 2006.