

PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN MECÁNICA Y MORFOLÓGICA DE UN MATERIAL COMPUESTO PIGMENTADO PEAD/ORGANOARCILLA

G. Neira Arenas,¹ M.Y. Barrera Castro²

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales
Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga (COLOMBIA)
Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA)

¹gneira@uis.edu.co, ²maryadari@yahoo.es

RESUMEN

La adición de arcillas modificadas –en este caso organobentonita- a materiales poliméricos, conduce generalmente a un incremento en sus propiedades mecánicas, lográndose un material compuesto estable pero poco atractivo debido a la coloración ámbar derivada del componente mineral de refuerzo. En este trabajo, se preparó un material compuesto de matriz polimérica de Polietileno de Alta Densidad (PEAD) y refuerzo de arcilla bentonítica modificada con una sal de amonio para hacerla compatible con el polímero. La efectividad de la modificación fue evaluada mediante Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopía de Infrarrojo (IR), evidenciando la delaminación de la arcilla y su correspondiente modificación químico-estructural. Por efecto de la modificación, el espaciado interlaminar de la arcilla aumentó desde 13.5Å hasta 34.69Å. Además de la organoarcilla, se adicionaron al material compuesto dos tipos de pigmentos, un óxido mineral y una mezcla comercial (Masterbatch), ambos de coloración roja. La incorporación de refuerzos y pigmentos en el polímero se efectuó a través de mezclado, fusión y moldeo en un equipo brabender. El material pigmentado resultante se caracterizó mediante IR y ensayos de tensión antes y después de envejecido, y se analizó morfológicamente mediante Microscopía Electrónica de Barrido. Los resultados obtenidos mediante ensayo de tensión del material compuesto pigmentado, no mostraron variaciones significativas en los esfuerzos máximo y de ruptura, ni en la elongación a la fluencia. Por otra parte, el examen morfológico mostró una distribución uniforme del pigmento en la matriz polimérica. Como aplicación práctica se comprobó la posibilidad de utilizar el material compuesto obtenido, pigmentado con óxido de hierro y Masterbatch, para la elaboración de una manguera mediante el proceso de extrusión.

Tópico 5: Materiales Compuestos.

1. INTRODUCCIÓN

Las propiedades de los materiales compuestos poliméricos basados en la adición de silicatos pueden mejorar de manera importante cuando se consigue una buena interacción entre la matriz y el refuerzo. Debido a la naturaleza hidrofílica de las arcillas, es necesario someterlas a un proceso de modificación para convertirlas en organofílicas y hacerlas así compatibles con la mayoría de las matrices poliméricas. En el proceso de obtención de materiales compuestos, los parámetros más significativos a tener en cuenta son el tamaño y morfología del refuerzo, el mezclado en fundido y el grado de dispersión (relacionado con el grado de exfoliación). No obstante, otras características tales como la coloración ámbar del polímero reforzado con organoarcillas pueden limitar la aplicación práctica del material. Este trabajo de investigación, por tanto, se orientó a la elaboración y estudio mecánico de un material compuesto polimérico (PEAD), con presencia simultánea de refuerzos de organoarcilla y aditivos de pigmentos. La modificación estructural introducida en la arcilla por el proceso de modificación fue estudiada a través de la ampliación en el espaciado interlamilar, y el material compuesto obtenido se caracterizó morfológica y mecánicamente. El estudio contempló aspectos tales como la refuerzo-matriz y el posible efecto de la presencia simultánea de pigmentos y arcilla. Las condiciones experimentales se establecieron tomando como referencia los mejores valores identificados en trabajos anteriores y reportados en la bibliografía.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Modificación y caracterización de la arcilla. Como agente orgánico modificador de la arcilla se utilizó una sal de amonio de 16 carbonos grado analítico de MERCK, en proporción correspondiente a la mejor dosificación determinada en trabajos anteriores [1,2] de un 30% en peso. Para comprobar la efectividad de la modificación, la organoarcilla se caracterizó mediante Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopia de Infrarrojo (IR).

2.2 Elaboración del material compuesto PEAD/organoarcilla. La preparación del material compuesto PEAD/organoarcilla se llevó a cabo por reometría de torque, mediante fusión y mezclado de Polietileno de Alta densidad (PEAD) con cantidades variables de arcilla modificada [3] del 1% al 5%. Las mezclas se realizaron en un reómetro Brabender de 50g de capacidad. Los materiales compuestos obtenidos fueron caracterizados mediante ensayos mecánicos (ensayos de tensión y dureza).

2.3 Elaboración Material compuesto PEAD/organoarcilla pigmentado. Con base en los resultados de caracterización del material compuesto PEAD/arcilla modificada, se identificó el mejor porcentaje de mezcla de PEAD/arcilla modificada. Se adicionó una cantidad de pigmentos de coloración roja (óxido de hierro (Projo) y concentrado de color Masterbatch (M)) dentro de los rangos aconsejados para polímeros en la bibliografía [4] y buscando garantizar una suficiente humectación del pigmento sobre el polímero. El mezclado para la preparación del material compuesto pigmentado se realizó a las mismas condiciones aplicadas para elaborar el material compuesto PEAD/arcilla modificada. El material compuesto pigmentado se caracterizó siguiendo las mismas técnicas utilizadas en las mezclas del material compuesto PEAD-arcilla.

2.4. Elaboración de un producto de PEAD/orgnoarcilla/pigmento. Con el objeto de observar el comportamiento real de la mezcla de material compuesto pigmentado, se llevó a cabo su extrusión para la elaboración de una manguera de 10 mm de diámetro en promedio, empleando una extrusora de un solo tornillo de 90 cm de longitud, operando a una velocidad de 30 rpm. La temperatura de extrusión fue de 170°C.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Modificación de la arcilla

Los espectros de Difracción de Rayos X correspondientes a la arcilla natural y modificada se presentan en la Figura 1. Se puede observar que existe un aumento en el espaciado interlamilar de la arcilla desde 13.5Å hasta 34.69Å, lográndose por tanto una amplia delaminación.

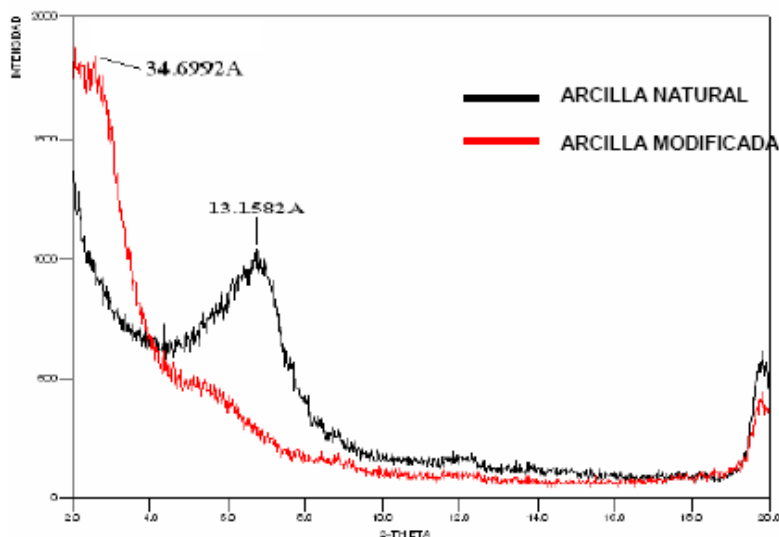


Figura 1. Difractograma de Arcilla Natural y Modificada

La presencia de grupos moleculares orgánicos procedentes de la sal de amonio en la estructura de la arcilla modificada se puede corroborar mediante los espectros de IR que se presentan en la Figura 2. La bentonita natural muestra dos bandas de absorción a 950 y 1050 cm^{-1} , características de una bentonita. Una vez realizado el procedimiento de modificación con el reactivo orgánico ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$), la organobentonita resultante presenta nuevos picos localizados a 2914 y 2847 cm^{-1} , correspondientes a los enlaces C-H. Entre 3300 y 3400 cm^{-1} se observan bandas que representan los enlaces N-H, y a 1560 y 1639 cm^{-1} se observa la presencia de enlaces NH_2 , característicos de una sal de amonio.

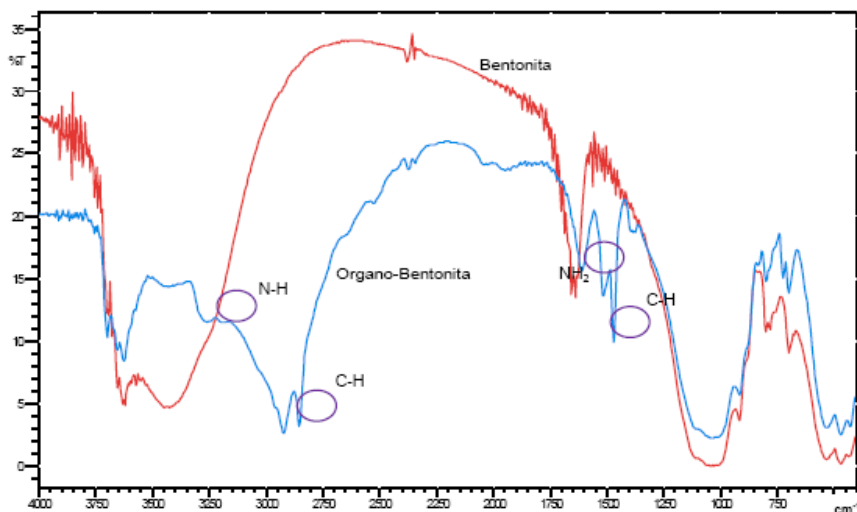


Figura 2. Espectroscopia de bentonita natural y modificada

3.2. Caracterización del Material compuesto PEAD/organoarcilla

En la Figura 3 se observan las micrográficas de (a) PEAD y (b) material compuesto PEAD/arcilla modificada (A.M) obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido SEM. En las micrográficas correspondientes al material compuesto se observa la dispersión homogénea de las partículas de organoarcilla en el polímero, así

como su exfoliación, con la correspondiente intercalación del polímero entre las láminas de la organoarcilla. Las imágenes evidenciaron también una distribución altamente homogénea de las partículas de pigmento en el polímero, aún en presencia de refuerzo arcilla modificada.

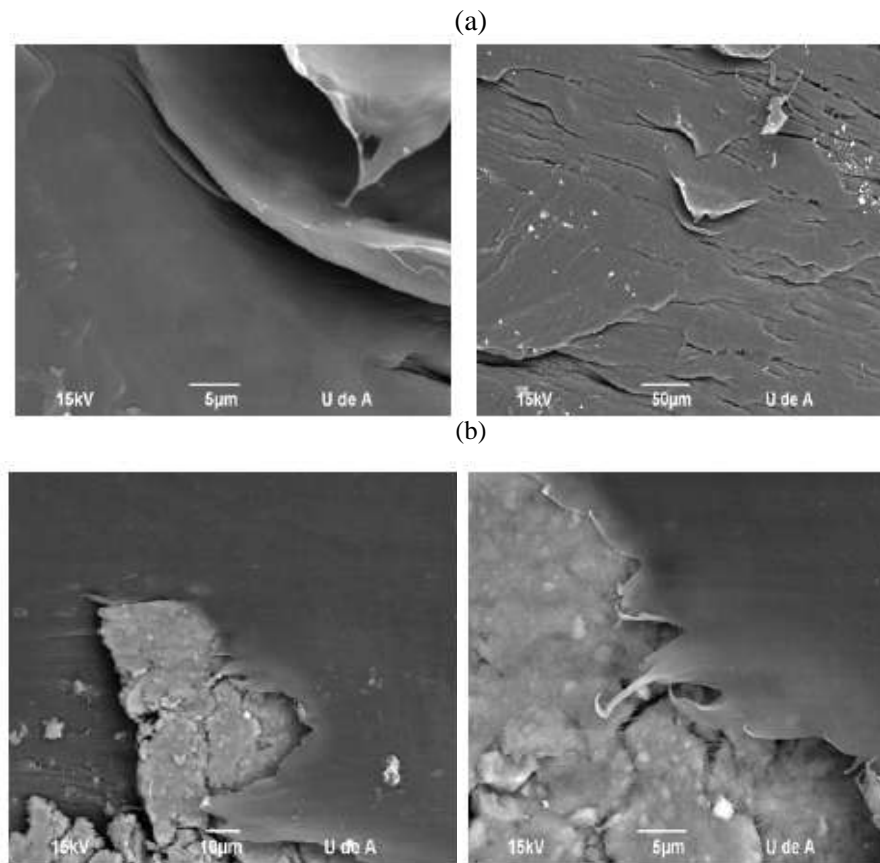


Figura 3. Micrografías de (a) PEAD y (b) material compuesto PEAD/arcilla modificada (A.M)

Por otra parte, los resultados de los ensayos de tensión del material compuesto se presentan en la Tabla 1. En todos los casos, la arcilla modificada produjo una disminución en el esfuerzo máximo y en el de ruptura, comparados con los del polímero original, siendo el material con 3% de arcilla modificada el de valor de tensión más cercano a la resina original (25.3 MPa).

Mezcla	Esfuerzo Máximo (MPa)	Elongación a la fluencia (%)	Esfuerzo a la Ruptura (MPa)	Elongación a la ruptura (%)
PEAD	25,30	19,38	23	415,61
PEAD + 1% am	23,72	18,76	20	83,75
PEAD + 3% am	24,92	19,62	19	91,32
PEAD + 5% am	20,38	16,83	15	80,46

Tabla 1. Ensayo de tensión del material compuesto de PEAD/organoarcilla

El porcentaje de elongación a la fluencia se mantuvo prácticamente sin variación, pero la elongación a la ruptura sí presentó una disminución drástica con la presencia de refuerzos en el material. En la Tabla 1 se puede

observar que cuando se utilizan niveles del 5% de arcilla modificada los valores de esfuerzo (ruptura y máximo) y los porcentajes de elongación (fluencia y, en mayor grado, el de ruptura) disminuyen drásticamente con respecto al polímero original, evidenciando la fragilización del polímero a medida que aumenta el porcentaje de refuerzo en el material.

3.3 Caracterización del material compuesto PEAD/organoarcilla/pigmento.

En la Tabla 2, se presentan los resultados de los ensayos mecánicos del polímero y del material compuesto PEAD/Arcilla modificada pigmentados con (a) Óxido mineral rojo y (b) Masterbatch. Como se observa, el material polimérico pigmentado con diferentes concentraciones de óxido de hierro presenta propiedades mecánicas uniformes, aunque un poco superiores, en esfuerzo máximo y elongación a la fluencia con respecto al PEAD. Esto indica que la integración entre el polímero y el pigmento es adecuada, sin modificar notoriamente las propiedades de tensión del material. Por otra parte, la pigmentación con masterbatch impartió al polímero una mejora de aproximadamente 48% en el esfuerzo máximo del polímero, al pasar de 25,3 a 37,6 MPa empleando un 1.25% en peso de pigmento. Asimismo, esta adición de pigmento promovió un incremento en la elongación a la ruptura, aunque no se observó lo mismo en la elongación a la fluencia. En presencia simultánea de refuerzo, las propiedades de tensión del material pigmentado no se vieron modificadas en gran medida, con una importante excepción para la elongación a la ruptura. Esta última propiedad se ve altamente beneficiada por la presencia simultánea de pigmento y arcilla modificada, llegando a niveles muy superiores a los del PEAD original y del PEAD con pigmento mineral que presentaron valores cercanos a 415 y 448 % de elongación, respectivamente. La presencia simultánea de arcilla modificada y pigmento representó un aumento de hasta 190%, al emplear un 3% de arcilla modificada y 2% de pigmento mineral en peso. El uso de masterbatch y arcilla modificada en porcentajes equivalentes, por su parte, produjo un incremento del 100% en la elongación final del material. De acuerdo con este comportamiento mecánico, es evidente que la adición del pigmento en forma de óxido de hierro conduce a una ampliación del comportamiento plástico del material, efecto que no se presenta cuando se adiciona solamente la arcilla modificada (ver Tabla 1).

Mezcla	Esfuerzo Máximo (MPa)	Elongación a la fluencia (%)	Esfuerzo a la Ruptura (MPa)	Elongación a la ruptura (%)
PEAD + 0.5 Projo	27,71	20,14	18,00	448,3
PEAD + 1.25 Projo	27,17	20,69	17,42	1147,8
PEAD + 2 Projo	27,64	19,85	17,69	1151,1
PEAD + 3%am+ 0.5 Projo	27,48	20,07	16,98	1083,4
PEAD + 3%am +1.25 Projo	27,54	19,72	17,04	1102,4
PEAD + 3%am + 2Projo	27,63	20,26	16,27	1200,0

Tabla 2a. Material compuesto pigmentado con Oxido Mineral Rojo

Mezcla	Esfuerzo Máximo (MPa)	Elongación a la fluencia (%)	Esfuerzo a la Ruptura (MPa)	Elongación a la ruptura (%)
PEAD + 0.5 Mast	37,33	19,06	22,79	832,47
PEAD + 1.25 Mast	37,56	19,16	22,01	831
PEAD + 2 Mast	37,86	18,35	21,52	830,37
PEAD + 3% am+ 0.5 Mast	27,00	19,98	16,22	843,3
PEAD + 3% am + 1.25 Mast	28,43	19,88	17,31	845,28
PEAD + 3% am + 2 Mast	27,97	19,25	16,93	830,28

Tabla 2b. Material compuesto pigmentado con Masterbatch

En general, los resultados aquí obtenidos indican que las propiedades mecánicas del material compuesto pigmentado dependen del tipo de pigmento aplicado, encontrándose una mejor afinidad entre el masterbatch y el polímero reforzado en relación con su esfuerzo máximo a la tensión. Sin embargo, con respecto al comportamiento plástico (representado por la elongación a la ruptura) se presenta una mayor deformación (y por tanto una mayor compatibilidad) en el caso del material reforzado pigmentado con óxido mineral. Indudablemente, este comportamiento está determinado por la afinidad química adicional promovida por la organoarcilla, así como la forma en que los refuerzos de arcilla se encuentran dispersos en la matriz del polímero, aunque no se descarta una posible influencia del tamaño de partícula del masterbatch y su grado de dispersión en la matriz polimérica. Finalmente es de destacar que, mientras el esfuerzo a la ruptura del PEAD disminuye al agregarse refuerzos de arcilla, la elongación a la ruptura aumenta a niveles superiores al 100%. Esto sugirió una posible aplicación potencial de este material en la obtención de productos que requieran alta fluencia en el rango plástico, como se describe a continuación.

3.4 Elaboración de un producto extruido de material compuesto PEAD/organoarcilla/pigmento

En la Figura 4 se presentan las fotografías del proceso de obtención de una manguera por extrusión de material compuesto PEAD/arcilla modificada pigmentado con óxido de hierro y con Masterbatch, así como de resina PEAD original, a una temperatura de 170°C. En todas las pruebas, los pigmentos en polvo de óxido de hierro y Masterbatch utilizados para la coloración del material se dispersaron homogéneamente dando una pigmentación adecuada al producto. Sin embargo al utilizar el óxido de hierro en polvo la mezcla se tornó muy viscosa ocasionando una rugosidad en la superficie de la manguera. Este fenómeno pudo estar relacionado con la temperatura del proceso y una posible descomposición del pigmento adicionado al material. Por otra parte, al utilizar el pigmento Masterbatch, la mezcla presentó una viscosidad baja de extrusión relativamente fácil, lo cual permitió obtener una manguera de superficie lisa y de muy buena coloración. De esta forma, se pudo concluir que es posible la aplicación práctica de estas mezclas para la elaboración de productos extruidos a las temperaturas normales de procesamiento del polímero, y en los cuales el efecto de coloración ámbar debido a los refuerzos de arcilla puede ser disminuido con la aplicación de pigmentos comerciales que proporcionan una coloración y unas características superficiales apropiadas al material.



Figura 4. Manguera elaborada a partir de material compuesto PEAD/arcilla modificada pigmentado.

4. CONCLUSIONES

El procedimiento de modificación seguido permitió obtener una organoarcilla que mostró un aumento en el espaciado interlamilar desde 13.5Å en la arcilla natural, hasta 34.69Å, sugiriendo una amplia delaminación, comprobada por la intercalación de polímero en la arcilla a través de SEM. El análisis morfológico también mostró una distribución altamente homogénea de las partículas de pigmento en el polímero, aún en presencia de refuerzo arcilla modificada.

Aunque no es posible generalizar, los resultados en general indicaron que las propiedades mecánicas del compuesto pigmentado dependen del tipo de pigmento, encontrándose un mejor resultado en esfuerzo máximo a la tensión al utilizar Masterbatch. Con este pigmento, se obtuvieron valores promedio de esfuerzo máximo de 37 MPa, lo cual corresponde a un incremento del 48% con respecto al polímero original. Por otra parte, con respecto al comportamiento plástico (representado por la elongación a la ruptura) se observó una mayor deformación (y por tanto una mayor compatibilidad) en el caso del material reforzado pigmentado con óxido mineral. Como es normal en este tipo de materiales, el esfuerzo a la ruptura del PEAD disminuyó al agregarse refuerzos de arcilla, pero la elongación a la ruptura aumentó a niveles superiores al 100%. Este incremento permitió comprobar una posible aplicación potencial de este material en la obtención de productos que requieran alta fluencia en el rango plástico, tales como mangueras extruidas de diámetro promedio.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero del Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación – COLCIENCIAS – y la Universidad Industrial de Santander, que hicieron posible el desarrollo de este trabajo a través del proyecto “Desarrollo y aplicación de organoarcillas bentónicas colombianas para la obtención de nuevos materiales poliméricos y filtros cerámicos” código 1102-332-18536.

6. REFERENCIAS

1. Barrera Castro, M. Y; Mejia Rojas, A. I. Trabajo de grado. Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. 2006.
2. PALACIOS J.F., Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander. 2008.
3. KI HYUN. W, Min Ho Choi y Chong Min. K. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer* 42, 9819-9826. 2001.
4. Curso Materiales Plásticos. Aditivos para plásticos. Regional SENA. Colombia. 2006.
5. CATALINA. F., Bruna J.M., Principios de colorimetría práctica. Sistema CIE de medida diferencial de color. *Revista de Plásticos modernos* 73, No. 488. 164-173. Febrero. 2007.