

POLIMEROS COMPUESTOS ESPUMADOS BASADOS EN FIBRA DE AGAVE

D. M. Gómez Soberanes¹, J. Ramos Quirarte¹, D. Rodrigue² y R. González Núñez^{1*}

¹Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara
Blvd. Gral. Marcelino García Barragán # 1451. Guadalajara, Jalisco, C.P. 44430, MEXICO.

rubenglz@cencar.udg.mx

²Universidad Laval, Québec, Canadá

Abstract- El Polietileno de baja densidad (LDPE) fue mezclado con fibra de agave, se usaron tres tamaños: 0.21, 0.81 y 1.11 mm. Las composiciones de fibra oscilaron entre 10 y 25% en peso, los materiales fueron espumados con un agente espumante químico Azodicarbonamida (ACA) y se utilizó Óxido de Zinc como agente acelerador de reacción (ZnO). Estos materiales compuestos con fibra de agave se obtuvieron usando los procesos de extrusión e inyección. Para determinar el efecto del procesamiento, de la composición de fibra y del agente espumante, se determinaron propiedades mecánicas de tracción y resistencia al impacto, en relación con la morfología y la densidad. Se discuten los resultados en términos de la morfología y el tamaño de fibra.

Introducción

Hoy en día los polímeros reforzados con fibras naturales, juegan un papel muy importante en la sociedad moderna (1), al igual que los polímeros espumados, ya que se va incrementando su uso debido a que presenta una densidad baja y un alto poder de aislamiento (2). Desafortunadamente, las fibras naturales son materiales hidrofílicas, mientras que el LDPE es hidrofóbico, por lo que existe una mala dispersión de la fibra dentro de la matriz polimérica, provocando con ello que las propiedades mecánicas tengan una resistencia pobre (3).

Bhatt y Royer (4), investigaron el efecto del comportamiento mecánico del tipo de célula espumada, y ellos encontraron que la relajación de las espumas de célula cerrada son debidas a la relajación de la estructura del polímero y de la difusión del gas a través de la matriz polimérica. Abe y Yamaguchi (5), estudiaron dos LDPE con diferente ramificación. Ellos encontraron que el módulo elástico y la temperatura de cristalización, controla la relación de expansión del polietileno espumado entrecruzado. Como el aumento del módulo elástico, la relación de expansión de las espumas disminuye.

Se ha encontrado que en las mezclas espumadas de polímeros con fibra naturales, al incrementar la composición de fibra aumenta drásticamente la viscosidad de las mezclas y de igual manera para cargas de fibras mas grandes inhiben la uniforme dispersión de las fibras (6).

Los materiales espumados han tenido muchísimas aplicaciones en empaques, agricultura, construcción, transportación y deportes. Desde entonces, se han realizado varios estudios en mecanismos de procesamiento de polietileno espumado (7-11), morfología, propiedades mecánicas con la morfología celular y propiedades de las espumas (5, 12-18), además del efecto de la estructura molecular(19-23).

Gomez y col. (24), encontraron que las mezclas de LDPE con fibra de agave sin espumar en los procesos de extrusión e inyección, las propiedades mecánicas y la densidad, se veían afectadas por el procesamiento, la cantidad y tamaño de fibra. La densidad en extrusión disminuía al aumentar la cantidad de fibra en la mezcla, caso contrario en inyección, ya que al aumentar la cantidad de fibra la densidad también aumentaba. Las propiedades mecánicas se veían desfavorecidas con el aumento de fibra en la mezcla para los dos procesos. La fibra chica (0.21mm) a las distintas composiciones de fibra (10, 15, 20

y 25% wt.) presentó irregularidad en las propiedades ya que no posee una distribución homogénea en la mezcla. El objetivo de este trabajo es espumar los materiales compuestos a base de fibra de agave que fueron estudiados (24) por este equipo de trabajo.

Sección Experimental

Materiales. Los materiales utilizados para este estudio son Polietileno de baja densidad (LDPE) PX20020X elaborado por petroquímica cangrejera (PEMEX). La fibra de agave fue proporcionada por una planta de tequila, el azodicarbonamida (agente espumante químico, ACA) obtenida de Lancaster Síntesis y el Óxido de Zinc (acelerador de reacción) obtenido de Electroquímica S.A. de C.V.(Mex).

Desarrollo de la Investigación Primeramente, la fibra fue lavada en una batidora marca Ind Villamex serie 058, 3 veces con agua a una temperatura de 70°C, para quitar mieles que pudiera contener. Se secó a temperatura ambiente y se molió en un molino de buriles Pulvek Plastic de Siemens en el cual se obtuvo un tamaño de partícula de 1.1 mm (fibra grande). Se utilizó un molino de martillos Micro-pulverizador marca Summit N.J. USA, donde se obtuvo un tamaño de partícula de 0.81 mm (fibra mediana). Finalmente en un tamizador marca ROTAP un tamaño de partícula 0.21 mm (fibra chica). Se prepararon mezclas de LDPE con 10%, 15%, 20% y 25% en peso de fibra, en un extrusor de doble husillo marca Leistritz modelo MICRO 27 GL/GG 32D, funcionando con husillos de 27 mm de diámetro corrotativos, las condiciones de procesamiento fueron: temperatura (°C): 160, 165, 167, 170, 170, 170, 175, 175 y 180. La velocidad del husillo fue de 80 rpm. La mezcla fue extruída en un dado de tres hilos (diámetro del hilo 1.94 mm) donde recibe la premezcla el primer tratamiento térmico, el gasto fue de 24 g/min y subsecuentemente pelletizado en una jaladora/cortadora marca Randcastle modelo RCP-2.0 que controló el tamaño de los pellets. Una vez premezcladas y pelletizadas las muestras, se sometieron a un segundo tratamiento térmico de extrusión en donde fue agregado un 0.6% de agente espumante químico (ACA) y un 0.01% de acelerador de reacción (ZnO) a las mezclas pelletizadas. La extrusora cuenta con un dado de película con dimensiones de 6.38 mm de ancho por 2.1 mm de espesor, se alimentaron 50 g/min, obteniendo así la forma de cintas con una relación de estirado de 3. La relación de estirado se obtuvo de la relación entre la velocidad de jalado entre la velocidad de extrusión. Las muestras extruídas al salir del dado pasaron una distancia de 43 mm por aire (ambiente) seguido de ser sometidas en agua una distancia de 1817 mm, para definir la morfología de las mezclas espumadas. Una vez obtenidas las mezclas con características definidas fueron analizadas en impacto, tracción y morfología. Se utilizó la inyectora monohusillo marca NISSEI ES1000 para obtener las probetas espumadas las cuales fueron utilizadas para obtener resultados de impacto, tracción, densidad y morfología. Un ejemplo de las condiciones de inyección para los materiales espumados se muestra en la tabla 1.

Las placas rectangulares y las probetas de extrusión e inyección fueron usadas para las pruebas de impacto en el impactador marca Custom Scientific Instrument, Inc. Número C5-1266-285 y tracción en el equipo de ensayos universales marca United Calibration Corporation modelo SFM-10, acorde a ASTM D 5420-96 y ASTM D 638-96, respectivamente. Se cortaron pequeñas piezas rectangulares de la parte central de las placas, las cuales se sometieron por un tiempo de 20 s en nitrógeno para ser fracturadas de manera longitudinal y transversal, seguida de ser analizadas en el SEM donde se observó la orientación de las fibras en la fase matriz.

Tabla 1.PARAMETROS DE MATERIALES ESPUMADOS EN INYECCIÓN

Muestras	Velocidades (mm/s)	Tiempo de inyección	Tiempo de enfriamiento	Presión de inyección	Presión de retención	Temp. del molde	Perfil de temp(°C)*	Cantidad de material
PEBD Impacto	v1=90,v2=30 v3=70	0.61 s	30 s	90 MPa	85 MPa	70°C	130,185, 187,190	21 mm
FG15% Tracción	v1=8,v2=5 v3=7,v4=6	3 s	24 s	90 MPa	85 MPa	70°C	130,185, 187,190	16 mm
FG 15% Impacto	v1=40,v2=20 v3=40	3 s	30 s	75 MPa	60 MPa	70°C	130,185, 187,190	23 mm
FM 15% Tracción	v1=8,v2=5 v3=7,v4=6	3 s	24 s	90 MPa	85 MPa	70°C	130,185, 187,190	16 mm
FM 15% Impacto	v1=90,v2=30 v3=70	0.61 s	30 s	90 MPa	85 MPa	70°C	130,185, 187,190	21 mm
FC 15% Tracción	v1=8,v2=5 v3=7,v4=6	3 s	24 s	90 MPa	85 MPa	70°C	130,185, 187,190	16 mm
FC 15% Impacto	v1=8,v2=5 v3=7	0.61 s	30 s	90 MPa	85 MPa	70°C	130,185, 187,190	21 mm

*El perfil de temperatura va de la tolva a la boquilla de inyección

Resultados y Discusión

En la figura 1 se observa que las muestras extruídas obtienen una deformación en dirección al flujo, ya que dichas muestras fueron sometidas a un estirado para que se modificara su morfología. En el proceso de inyección, solo se alimentó la premezcla para ser inyectadas y así obtener las probetas. Todo esto para ver el efecto de la morfología de las muestras sobre las propiedades mecánicas.

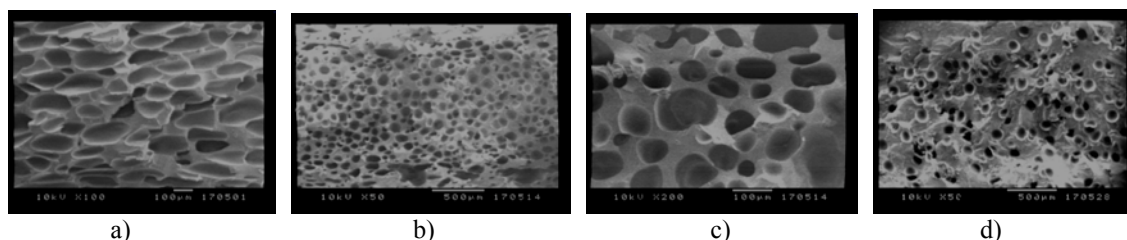


Figura 1. Micrografías de mezclas espumadas con y sin fibra de agave obtenidas en SEM: a) LDPE extruído corte longitudinal, b) LDPE extruído corte transversal, c) LDPE inyectado longitudinal, d) LDPE inyectado transversal.

En la figura 2 se muestra que a medida que se aumentaba el tamaño de fibra las burbujas presentaban un tamaño superior, debido que las fibras no son compatibles con la matriz polimérica. Así a mayor tamaño de fibra, mayor es el tamaño del hueco, este se unía a las burbujas producidas por el agente espumante. Esto genera una burbuja de mayor tamaño, por donde la energía de impacto puede disiparse y dar mayor facilidad de fractura en la pieza al ser deformada.

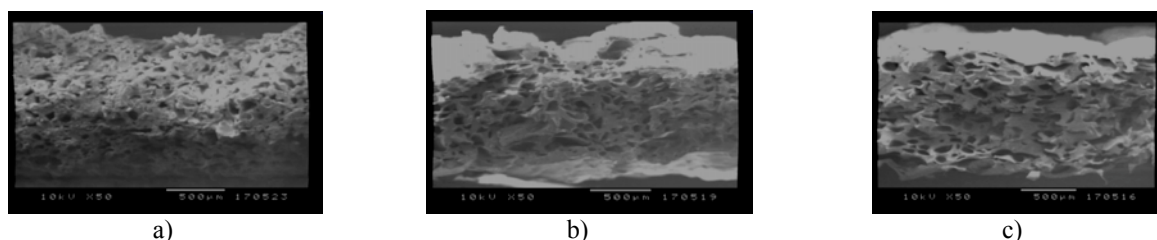


Figura 2. Micrografías de mezclas extruídas de corte transversales con 15% wt. de fibra obtenidas en SEM: a) LDPE / F. Chica, b) LDPE / F. Mediana, c) LDPE / F. Grande

Con respecto a la densidad para las muestras que fueron extruídas e inyectadas, se observa que para las muestras extruídas, el material puro obtuvo una densidad de 0.51 g/cm^3 , mientras que para las muestras que contenían fibra chica la densidad casi se mantuvo entre 0.548 y 0.555. Al aumentar la composición de fibra a un 25%, la densidad disminuyó a 0.495 g/cm^3 . La fibra mediana no presentó ninguna tendencia ya que la densidad osciló 0.478 a 0.515 g/cm^3 . Mientras que para la fibra grande se obtiene una densidad mayor de 0.553 cuando contiene el 10% de fibra y una densidad menor cuando contiene el 20% de fibra. Se sabe que no se tiene un control en la densidad en el proceso de extrusión, ya que existe una mala adhesión de las fibras con de la matriz polimérica, provocando mayor cantidad de huecos y obteniendo con esto que pueda escaparse el gas producido por el agente espumante y no obtener una morfología homogénea. Para las muestras inyectadas tanto de impacto como tracción, se observa que la densidad aumenta conforme se aumenta la composición de fibra, esto es debido, que al aumentar la composición de fibra, las piezas se volvían más viscosas y se necesitaba **mayor presión y cantidad de material** para obtener piezas completas para que pudieran ser analizadas.

En la figura 3 se muestra que para el LDPE puro espumado en extrusión requiere menor cantidad de energía para fracturar mientras que en inyección el material puro espumado requiere el doble de la energía para fracturarse. Esto es debido a que las burbujas en inyección tienen una distribución y forma más homogénea que hace que la energía se disipe de manera uniforme y soporte más que las muestras extruídas. En las muestras con fibra de agave en extrusión, se observa que en la fibra chica conforme se aumenta la cantidad de fibra aumenta la energía de fractura hasta llegar a 1477 J/m. Al adicionar 25% de fibra en la mezcla, la propiedad cae a la mitad del valor antes mencionado. En la fibra mediana y grande se observa que se obtiene un máximo al contener el 15% de fibra después se presenta una disminución en la propiedad y esto es debido a la mala distribución de las fibras y a las burbujas ya que no se encuentran de manera homogéneas en tamaño y posición. Para las muestras inyectadas (tres tamaños y cuatro composiciones de fibra), la propiedad presenta una disminución conforme aumentamos cantidad de fibra. Esto es debido a que se tuvo que aumentar la cantidad de material de inyección cada vez que había mayor cantidad de fibra, provocando con esto que se obtuviera una menor cantidad de burbujas en la muestra. En general se puede observar que la incorporación de la fibra favorece la disipación de la energía media de impacto y como consecuencia la fractura de la muestra como es de esperarse.

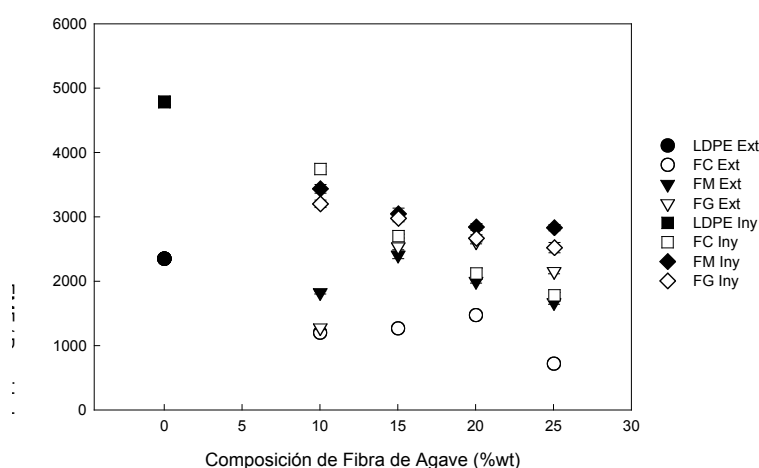


Figura 3. Gráfica de Energía media de fractura entre densidad de las muestras de LDPE / Fibra de agave espumadas (Notación Ext: extrusión, Iny: inyección, FC: fibra chica, FM: fibra mediana, FG: fibra grande).

En la tabla 2 se presentan los resultados de tracción, donde se observa que para las muestras con fibra chica en extrusión, presentan un aumento del módulo conforme se aumenta la cantidad de fibra y esto es debido a la distribución más homogénea que obtienen las fibras dentro de la matriz polimérica. Esto no ocurre para la fibra mediana ya que conforme se aumenta la composición de fibra se presenta una tendencia de manera alternada. Al aumentar la composición de fibra grande, el módulo disminuye y esto se le puede atribuir a la distribución de la fibra y burbujas dentro de las muestras. Para el esfuerzo máximo, las muestras extruídas e inyectadas, no presentaron gran diferencia al ir aumentando la composición de fibra y por último en la deformación a la fractura de las muestras extraídas; la fibra chica presentó, una tendencia de alternada conforme se aumentaba la cantidad de fibra, mientras que la fibra grande presentó la forma de campana conforme se aumentaba la cantidad de fibra, obteniendo una máxima deformación con el 15% de fibra. Para la fibra mediana la deformación disminuyó conforme se aumentó la cantidad de fibra. Para la deformación de las muestras inyectadas en los tres tamaños de fibra, se observó que a medida que se aumentó la cantidad de fibra disminuyó la deformación.

Tabla 2. Módulo de Young, esfuerzo máximo y deformación a la fractura de materiales compuestos espumados

Fibra de Agave		E (MPa)		σ_b (MPa)		ϵ_b (%)	
Tamaño	%	Ext.	Iny.	Ext.	Iny.	Ext.	Iny.
LDPE	0	132 \pm 1.1	155 \pm 0.5	7.5 \pm 0.4	12.7 \pm 0.1	433 \pm 46	93 \pm 4
Chica	10	160 \pm 1.1	290 \pm 1.3	6.7 \pm 0.2	9.6 \pm 0.1	66 \pm 12	50 \pm 1
	15	170 \pm 0.6	388 \pm 1.0	5.0 \pm 0.3	9.1 \pm 0.1	35 \pm 8	34 \pm 2
	20	181 \pm 0.9	281 \pm 4.5	5.1 \pm 0.2	8.0 \pm 0.3	41 \pm 5	23 \pm 2
	25	181 \pm 0.9	305 \pm 1.1	3.9 \pm 0.4	8.7 \pm 0.3	20. \pm 3	14 \pm 1
Mediana	10	213 \pm 2.3	212 \pm 2.8	8.2 \pm 0.3	9.9 \pm 0.1	186 \pm 14	54 \pm 2
	15	165 \pm 2.0	300 \pm 1.3	6.8 \pm 0.2	9.3 \pm 0.1	94 \pm 13	42 \pm 3
	20	181 \pm 1.7	402 \pm 3.4	5.8 \pm 0.2	9.2 \pm 0.1	61 \pm 13	35 \pm 2
	25	136 \pm 0.4	246 \pm 0.6	5.5 \pm 0.1	9.5 \pm 0.1	47 \pm 9	35 \pm 2
Grande	10	188 \pm 2.7	295 \pm 1.5	6.9 \pm 0.1	10.3 \pm 0.2	82 \pm 6	52 \pm 4
	15	153 \pm 7.3	253 \pm 0.8	6.3 \pm 0.2	9.9 \pm 0.1	91 \pm 17	53 \pm 4
	20	136 \pm 0.4	331 \pm 2.2	6.1 \pm 0.3	9.6 \pm 0.1	71 \pm 18	38 \pm 4
	25	140 \pm 1.1	359 \pm 1.6	5.2 \pm 0.5	9.3 \pm 0.1	39 \pm 6	25 \pm 1

Conclusiones

Con este trabajo, se demostró que es posible genera materiales compuestos espumados, que nos permiten utilizar fibras naturales y disminuir la densidad del material compuesto. Se pudo constatar que el procesamiento juega un papel importante en la generación de morfologías complejas. La incorporación de una agente espumante redujo a la mitad la densidad del polietileno puro. Con las propiedades mecánicas, se demostró que la disipación de la energía de impacto es favorable con la incorporación de las fibras. La pruebas de tracción indican un aumento en la rigidez del material y disminución en la deformación a la ruptura.

Agradecimientos

Le agradecemos a CONACYT por el apoyo económico brindado para este proyecto (proyecto P42235-A), y la beca otorgada a D. M. Gómez Soberanes

Referencias

- (1) Yaolin Zhang, Denis Rodrigue and Abdellatif Aï t-Kadi Department of Chemical Engineering and CERSIM, Laval University, Quebec, Canada, G1K 7P4
- (2) Klempner, D. and K.C. Frisch, *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*, Hanser Pub., Munich (1991).
- (3) Throne, J.L, *Thermoplastic Foams*, Sherwood Pub., Hinckley OH (1996).
- (4) C. U. Bhatt and J. R. Royer, "Compressive stress relaxation of metallocene-based polyolefin foams : Effect of Gamma-Ray-Induced crosslinking", *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 37, 1045- 1056 (1999).
- (5) Abe, S.; Yamaguchi, M. *J Appl Polym Sci* 2001, 79, 2146.
- (6) Cotgreave TC, Shortall JB. The mechanism of reinforcement of polyurethane foam by high-modulus chopped fibers. *J Mater Sci* 1977; 12:708–17.
- (7) Blyler, L. L. Jr., Kwei, T. K. *J Polym Sci* 1971, C35, 165.
- (8) Donald, M. B.; Joseph, R. P. *Polym Eng and Sci* 1976, 16 (1), 706.
- (9) Kraynik, A. M. *Polym Eng and Sci* 1980, 21(2), 80.
- (10) Han, C. D.; Villamizar, C. A. *Polym Eng and Sci* 1978, 18(9), 669.
- (11) Han, C. D.; Ma, C. Y. *J Appl Polym Sci* 1983, 28, 831.
- (12) Gent, A. N.; Thomas, A. G. *Rubber Chem Technol* 1963, 36, 597.
- (13) Dutta, A.; Cakmak, M. *Rubber Chem Technol* 1993, 65, 933.
- (14) Throne, J. L. in *Engineering Guide to Structural Foams* B.C. Wendle. Eds., Tehnomic Publishing Co. Westport. Conn. 1976
- (15) Mehta, B. S.; Colombo, E. A. *J Cell Plast* 1976, 12(1), 59.
- (16) Wasserstrass, J. D.; Throne, J. L. *J Cell Plast* 1976, 12(2), 98.
- (17) Gonzalez, H. *J Cell Plast* 1976, 12(1), 49.
- (18) Hobbs, S. Y. *J Cell Plast* 1976, 12(5), 258.
- (19) Shutov F. A. *Integral/Structural Polymer Foams-Technology Properties and Applications* Springer-verlag Berlin 1986.
- (20) Yamaguchi, M.; Suzuki, K-I. *J Polym Sci: Part B: Polym Phys* 2001, 39, 2159.
- (21) Stafford, C. M.; Russel, T.P.; McCarthy, T. J. *Polym Preprints* 1999, 40(2), 551.
- (22) Chong, H. L.; Lee, K.; Ho, G. J.; Seong, W. K. *Adv Polym Technol* 2000, 19(2), 97.
- (23) Xanthos, M; Zhang, Q.; Dey, A. S.; Li, Y.; Yilmazer, U.; O'Shea, M. *J Cell Plast* 1998, 34, 498.
- (24) Gómez D.M., Galindo J.R., González-Núñez R., Rodrigue D. "Polymer Composites Based in Agave Fibres" Soc. Plastic Eng. Tech. Paper, vol. 50, pag 1346-1350(2005)..