

**ESTUDIO FÍSICO-MECÁNICO DE UN MATERIAL COMPUESTO
PIGMENTADO DE PEAD/ARCILLA ORGÁNICAMENTE MODIFICADA**

MARCY YADIRA BARRERA CASTRO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
MAESTRIA EN INGENIERIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2009

**ESTUDIO FÍSICO-MECÁNICO DE UN MATERIAL COMPUESTO
PIGMENTADO DE PEAD/ARCILLA ORGÁNICAMENTE MODIFICADA**

MARCY YADIRA BARRERA CASTRO

**Proyecto de Investigación para optar al título de
Magister en Ingeniería de Materiales**

Director:

GUSTAVO NEIRA ARENAS

Ph. D. En Ingeniería

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
MAESTRIA EN INGENIERIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2009

DEDICATORIA

A Dios, por llenar mi vida de alegría, porque nunca me desamparaste, ... por los momentos difíciles que han hecho de mí una persona fuerte, por iluminar mi vida con hermosas bendiciones.

A mi familia a quienes no solo he dedicado parte de este trabajo sino a quienes les agradezco todo su inmenso amor y apoyo incondicional durante toda esta etapa, Mamá y papá este nuevo triunfo es para ustedes, Alba, gracias por tu compañía y colaboración.

A todos mis compañeros. A los viejos y nuevos amigos...Ludy, diana, Maria C y Mayra por esa amistad incondicional que me han ofrecido, por el apoyo y compañía que me brindaron cuando más lo necesité.

Siempre estaré hay para todos.

Marcy

AGRADECIMIENTOS

Como autor del actual trabajo quiero expresar mis más sinceros agradecimientos:

Al Doctor Gustavo Neira Arenas, director del proyecto por sus consejos, colaboración y paciencia. Por su tiempo, confianza y respaldo para la realización del presente proyecto. Gracias por esa oportunidad brindada y por sus valiosos aportes.

A los profesores de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y ciencia de Materiales por sus valiosos aportes.

A todos los miembros del Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalúrgia y Ambiente por su colaboración en el desarrollo del proyecto

A Diana Pinilla, Fabián Présiga, Jimmy y Alex, por su gran apoyo en las pruebas realizadas en la Universidad de los Andes.

A los integrantes del Laboratorio de Difracción de Rayos X, en especial a Jose Luis, por su constante ayuda y disposición en la realización del proyecto.

A los técnicos Eduardo, Wilson y Guillermo del Laboratorio de Operaciones Unitarias, Escuela de Ingeniería Química por su colaboración en el desarrollo del proyecto.

A los señores de EXTRUCOL, en especial al Ingeniero Jorge Castellanos por habernos abierto una vez más las puertas a esta empresa, a los técnicos Edgar Cuadros y Nelson Sánchez, por su paciencia y colaboración.

Al ingeniero Cristóbal Reyes de la Empresa TESICOL, por su colaboración para el desarrollo de este proyecto.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. HIPÓTESIS	4
2. MARCO TEÓRICO	5
2.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD- PEAD	6
2.2 MATERIALES COMPUESTOS DE POLÍMERO-SILICATO	7
2.2.1 Métodos de Preparación del Material Compuesto	11
2.2.2 Microestructura de los materiales compuestos	14
2.3 MODIFICACIÓN DE LAS ARCILLAS	16
2.4 PROPIEDADES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE BASE POLIMÉRICA	17
2.4.1 Propiedades Mecánicas	17
2.4.2 Propiedades físicas	18
2.5 INCORPORACIÓN DE PIGMENTOS EN POLÍMEROS	20
2.5.1 Propiedades de los polímeros pigmentados	21
2.5.2 Condiciones medioambientales	23
3. ANTECEDENTES	24
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	27
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA	29
4.1.1 Análisis de Difracción de Rayos X	29

4.1.2 Fluorescencia de Rayos X	29
4.1.3 Espectroscopía de Infrarrojo	29
4.1.4 Caracterización geoquímica	30
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS PIGMENTOS	30
4.3 MODIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA ORGANICA DE REFUERZO	30
4.3.1 Difracción de Rayos X	31
4.3.2 Espectroscopía de Infrarrojo	31
4.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	31
4.4 PREPARACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO PEAD/ARCILLA MODIFICADA	31
4.4.1 Caracterización Del Material Compuesto PEAD/Arcilla Modificada	34
4.5 PREPARACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO PEAD/ARCILLA MODIFICADA	37
4.6 ELABORACIÓN DE UN PRODUCTO PEAD/ARCILLA MODIFICADA/PIGMENTO	38
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS	40
5.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA	40
5.1.1 Espectroscopia de Infrarrojo	41
5.1.2 Difracción de Rayos X	41
5.1.3 Fluorescencia de Rayos X	42
5.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM - EDX)	43
5.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS PIGMENTOS	44
5.2.1 Óxido de Hierro	44

5.2.2 Concentrado de color (Masterbatch)	46
5.3 RESULTADOS DE LA MODIFICACIÓN ORGÁNICA DE LA ARCILLA	47
5.4. PREPARACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO PEAD/ARCILLA MODIFICADA	51
5.5 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO	53
5.5.1 propiedades Mecánicas	53
5.5.2 Evaluación del material compuesto PEAD/arcilla modificada mediante Microscopía Electrónica de barrido (SEM)	54
5.6 PREPARACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO PEAD/ARCILLA MODIFICADA PIGMENTADO	57
5.7 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO PEAD/ARCILLA MODIFICADA PIGMENTADO	60
5.7.1 Ensayos Mecánicos	60
5.7.2 Prueba de Flamabilidad	63
5.7.3 Propiedades Mecánicas después de Envejecimiento	65
5.7.4 Coordenadas de color	67
5.7.5 Análisis físico y estructural de las mezclas del material compuesto con pigmentos	72
5.8 PRUEBA DE EXTRUSIÓN DEL MATERIAL	87
6. CONCLUSIONES	90
7. RECOMENDACIONES	92
BIBLIOGRAFÍA	93
ANEXOS	99

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Clases de pigmentos utilizados para algunos tipos de polímeros	22
Tabla 2. Mezclas del Material Compuesto PEAD/Arcilla Modificada	33
Tabla 3. Mezclas del material compuesto pigmentado	38
Tabla 4. Resultado caracterización Arcilla bentonita natural	40
Tabla 5. Análisis químico por Fluorescencia de Rayos X	42
Tabla 6. Ensayo de tensión del material compuesto PEAD/arcilla modificada	53
Tabla 7. Densidad y Dureza del material compuesto PEAD/arcilla modificada	54
Tabla 8. Análisis EDX material compuesto	56
Tabla 9. Resultados de los ensayos mecánicos del material compuesto PEAD/Arcilla modificada pigmentado con Óxido de Hierro rojo	60
Tabla 10. Resultados de los ensayos mecánicos del material compuesto PEAD/Arcilla modificada pigmentado con Masterbatch rojo	62
Tabla 11. Cálculo de velocidad de llama (mm/min)	63
Tabla 12. Resultados de los ensayos mecánicos del material compuesto pigmentado con óxido de hierro rojo después envejecido	65
Tabla 13. Resultados de los ensayos mecánicos del material compuesto pigmentado con Masterbatch rojo después de envejecido	66
Tabla 14. Resultados de los ensayos mecánicos del material compuesto (sin pigmento) y PEAD después de envejecido	67
Tabla 15. Mediciones de color correspondientes al PEAD y el material compuesto PEAD/arcilla modificada	68

Tabla 16. Mediciones de color correspondientes al material compuesto PEAD/arcilla modificada pigmentado con Óxido de Hierro	69
Tabla 17. Mediciones de color correspondientes al material compuesto PEAD/arcilla modificada pigmentado con concentrado de color (Masterbatch)	71
Tabla 18. Densidad material compuesto pigmentado con óxido de hierro	72
Tabla 19. Densidad material compuesto pigmentado con Masterbatch	73

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Unidad química repetitiva del polietileno	6
Figura 2. Estructura idealizada de la Montmorillonita	10
Figura 3. Proceso de intercambio catiónico de iones alquil-amonio por cationes inorgánicos presentes entre las láminas de la arcilla	10
Figura 4. Representación esquemática del procedimiento de polimerización in situ, llevado a cabo para la preparación de materiales compuestos poliméricos	12
Figura 5. Representación esquemática del procedimiento de mezclado en disolución, llevado a cabo para la preparación de materiales compuestos poliméricos	13
Figura 6. Representación esquemática del procedimiento de mezclado en fundido, llevado a cabo para la preparación de materiales compuestos poliméricos	14
Figura 7. Tipos de estructuras que se pueden obtener en los compuestos formados por polímeros y partículas laminares. a) Separación de fases: microcompuesto; b) estructura intercalada; c) estructura exfoliada	15
Figura 8. Cationes intercambiables presentes entre las láminas de Montmorillonita (MMT)	16
Figura 9. Metodología experimental utilizada	28
Figura 10. (a) Equipo reómetro de torque, (b) Mezclador del reómetro desmontado	32
Figura 11. Diagrama de flujo de la preparación del material compuesto	33
Figura 12. Diagrama de flujo utilizado para la preparación del material compuesto pigmentado	39
Figura 13. Espectro IR de una arcilla bentonita natural	41

Figura 14. Difractograma de arcilla bentonita natural	42
Figura 15. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de una arcilla bentonita natural	43
Figura 16. Espectroscopia IR de Pigmento Oxido de Hierro	45
Figura 17. Espectroscopia de IR concentrado de color (Masterbatch)	46
Figura 18. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) del concentrado de color	46
Figura 19. Difractograma de Rayos X de la bentonita natural y la bentonita modificada	47
Figura 20. Espectroscopia de Infrarrojo de la bentonita y la organobentonita	48
Figura 21. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) (a) arcilla natural y (b) arcilla modificada	49
Figura 22. Análisis EDX arcilla orgánicamente modificada	50
Figura 23. Graficas de torque requerido durante la fusión y mezclado del material compuesto PEAD/arcilla modificada (AM)	52
Figura 24. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) (a) PEAD, (b) y (c) material compuesto PEAD/ 3% A.M	55
Figura 25. Graficas de torque requerido durante la fusión y mezclado del material (a) PEAD + Óxido de Hierro, (b) PEAD/Arcilla modificada pigmentado con Óxido de Hierro	57
Figura 26. Graficas de torque requerido durante la fusión y mezclado del material (a) PEAD + Concentrado de color rojo (b) PEAD/arcilla modificada (AM)/pigmentado (Concentrado de color rojo (Masterbatch)	59
Figura 27. Fotografías del material compuesto con y sin pigmento.(a) PEAD, (b) Material compuesto sin pigmento, (C) material compuesto con oxido de hierro, (d) material compuesto con Masterbatch	70
Figura 28. Difracción de rayos X de los materiales compuestos con refuerzo de arcilla modificada (AM)	73

Figura 29. Difracción de rayos X de los materiales compuestos PEAD/arcilla modificada (AM) pigmentado con Masterbatch en $2\theta = 2^\circ - 25^\circ$	75
Figura 30. Difractograma del PEAD y Material compuesto PEAD/Arcilla modificada pigmentado con Óxido de Hierro en $2\theta = 2^\circ - 25^\circ$	76
Figura 31. Imagen de microscopio de alta resolución para material PEAD/arcilla modificada/pigmentado a 2100X, (a) PEAD/Pigmento óxido de hierro, (b) PEAD/arcilla modificada/pigmentado óxido de hierro (c) PEAD/Concentrado de color (Masterbatch), (d) PEAD/arcilla modificada/pigmentado Masterbatch	77
Figura 32. SEM material compuesto PEAD/arcilla modificada (a) pigmentado con Masterbatch (b) PEAD pigmentado Masterbatch	79
Figura 33. SEM material compuesto PEAD/arcilla modificada (a) pigmentado con Óxido de Hierro (b) PEAD pigmentado Óxido de Hierro	81
Figura 34. Espectroscopia de Infrarrojo del PEAD y del material compuesto PEAD/arcilla modificada	84
Figura 35. Espectroscopia de Infrarrojo del PEAD y del material compuesto PEAD/arcilla modificada pigmentado con Masterbatch	85
Figura 36. Espectroscopia de Infrarrojo del PEAD y del material compuesto PEAD/arcilla modificada pigmentado con Oxido de Hierro	86
Figura 37. Fotografías de una manguera elaborada a partir de material compuesto PEAD/arcilla modificada pigmentado	88

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Metodología de los ensayos para la caracterización de la arcilla.	100
Anexo B. Difractograma de la muestra de arcilla natural (Arsil®)	103
Anexo C. Difractograma material compuesto con y sin pigmentos	105
Anexo D. Fotografías de modificación orgánica de la arcilla	106
Anexo E. Gráfica torque	107
Anexo F. Cálculos propiedades mecánicas	108
Anexo G. Diagrama coordenadas de color	109
Anexo H. Registro fotográfico de las probetas de material compuesto con y sin pigmento	110
Anexo I. Registro fotográfico prueba de flamabilidad	112

RESUMEN

TITULO:

ESTUDIO FISICO-MECANICO DE UN MATERIAL COMPUESTO PIGMENTADO DE PEAD/ ARCILLA ORGANICAMENTE MODIFICADA *

AUTOR: Marcy Yadira Barrera Castro**

PALABRAS CLAVES:

Organobentonita, Polietileno de Alta Densidad (PEAD), Material Compuesto, Pigmento, Masterbatch.

DESCRIPCIÓN:

Se ha preparó un material compuesto pigmentado, de matriz polimérica de Polietileno de Alta densidad (PEAD), con refuerzos de organobentonita. La arcilla natural fue caracterizada y modificada orgánicamente con una sal de amonio para ser compatible con el polímero hidrófobo. La efectividad del tratamiento de modificación se comprobó mediante técnicas de Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopia de Infrarrojo (IR), lográndose verificar la delaminación de la arcilla y la correspondiente alteración estructural. Dos pigmentos, uno inorgánico y uno comercial (Masterbatch), ambos de coloración roja, se adicionaron en cantidades variables al material compuesto en presencia simultánea de organobentonita. La incorporación de los refuerzos en el polímero se efectuó a través de mezclado, fusión y moldeo en un equipo brabender. Se realizaron ensayos de tensión, determinando el esfuerzo máximo y la elongación a la ruptura, y ensayos de dureza y densidad. Además, se realizó un análisis físico y estructural evaluando la dispersión de las partículas de refuerzo en la matriz del polímero utilizando un Microscopio de Alta Resolución, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de Infrarrojo (IR) y Difracción de Rayos X (DRX). Los resultados mostraron un aumento en la resistencia a la tensión del material con respecto a la resina original, aún en presencia simultánea de refuerzo arcilla y partículas de pigmento. Asimismo, se presentó un incremento en la densidad y dureza del material compuesto, la cual se relacionó con una integración y dispersión efectiva del refuerzo en la matriz, lográndose un material versátil con amplias posibilidades de aplicación.

* Trabajo de investigación.

** Facultad de Ingenierías Físico Químicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Maestría en Ingeniería de Materiales. Director: Gustavo Neira Arenas, Ph.D.

ABSTRACT

TITLE:

PHYSICO-MECHANICAL STUDY OF A PIGMENTED COMPOSITE MATERIAL OF PEAD/ORGANICALLY-MODIFIED CLAY*

AUTHOR: Marcy Yadira Barrera Castro**

KEY WORDS:

Organobentonite, High Density Polyethylene, composite material, pigment, Masterbatch

DESCRIPTION:

A pigmented composite material of polymeric base has been prepared, using High Density Polyethylene (PEAD) and reinforcements of organobentonite. The natural clay was characterized and then modified with an organic ammonium salt to make it compatible with the hydrophobic polymer matrix. The effectiveness of the modification treatment was verified by means of techniques such as X-Rays Diffraction (DRX) and Infrared Spectroscopy (IR), showing delamination of the clay and the corresponding structural alteration. Two red pigments, an inorganic and a commercial one (Masterbatch), were added in various amounts to the composite material, in the simultaneous presence of organobentonite. The incorporation of the reinforcements to the polymer matrix was achieved by mixing, fusion and moulding in a brabender machine. Tensile resistance tests were performed, measuring the maximum force and elongation to rupture, and also the hardness and density of the prepared composite materials were determined. In addition to this, physical and structural analysis were carried out evaluating the dispersion of the reinforcement particles in the matrix of the polymer, using a High Resolution Microscope, Scanning Electron Microscopy (SEM-EDX), Infrared Spectroscopy (IR) and X-Rays Diffraction (DRX). The results showed an increase in the tensile resistance of the material with respect to that of the original resin, even in the presence of both, reinforcing organoclay and pigment particles. Also, an increase in density and hardness of the composite material was apparent, which was related to an effective integration and dispersion of the reinforcement in the matrix, being possible to obtain a versatile material with ample possibilities of application.

* Research work.

**Physical chemical engineering's Faculty, School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Master in Materials Engineering. Project Director: Gustavo Neira Arenas, Ph.D.

INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente los polímeros han sido modificados con cargas minerales como refuerzo, con el objetivo de mejorar algunas de sus propiedades, principalmente sus propiedades mecánicas. En este sentido, son muchos los estudios que describen la incorporación de silicatos como mica, talco, arcillas, sílice precipitada o vidrio, óxidos metálicos (de titanio, aluminio o magnesio) u otros materiales como carbonato de calcio, negro de carbono, etc.

Uno de los refuerzos que han despertado mayor interés en los últimos años son las partículas laminares, en especial la Montmorillonita, en los que, con pequeñas cantidades de este material inorgánico modificado superficialmente, se pueden lograr mejoras significativas en las propiedades de algunos polímeros. Entre estas propiedades se encuentran mayor resistencia a la tracción, mayor retardo a propagación de la llama, mejores propiedades de barrera, entre otras. El desarrollo de estos materiales ha motivado el interés por la aplicación de los materiales compuestos en diversos sectores como células solares, soportes magnéticos, sensores de gases, recubrimientos, implementos deportivos, envases.

Debido a lo anterior, a la par con la obtención de materiales compuestos de base polimérica que tengan mejores propiedades mecánicas es de gran interés también identificar alternativas que mantengan e incluso amplíen las posibilidades de aplicación de estos materiales. A este respecto, y teniendo en cuenta que no se han reportado en la literatura estudios de obtención de materiales compuestos pigmentados y el efecto que tiene la adición de pigmentos sobre las propiedades mecánicas finales del material, se orientó la

realización de un estudio de las propiedades de un material compuesto de PEAD/arcilla modificada al cual se han adicionado también pigmentos naturales y comerciales.

En general, no hay un único procedimiento para la obtención de materiales compuestos de matriz polimérica que sea aplicable a los diversos sistemas poliméricos y a los diferentes tipos de refuerzos. La combinación de mezclado en fundido, extrusión y moldeo parece ser un método elegido por muchos investigadores. El factor más importante a considerar a la hora de elegir entre las distintas técnicas de procesado es aquel que permita una buena dispersión de cargas y/o refuerzos de las partículas en la matriz polimérica. Desde este punto de vista, se puede entonces encontrar una amplia variedad de materiales de este tipo, cuyas propiedades puedan ser diferentes dependiendo del método que se haya empleado para fabricarlo. Además el empleo de cargas de material inorgánico normalmente conduce a que el material se torne opaco, limitando en ocasiones su aplicación.

El objetivo general de este trabajo fue obtener un material compuesto de polietileno de alta densidad (PEAD)/arcilla modificada y establecer el efecto de pigmentos naturales y comerciales sobre las propiedades ópticas y mecánicas en tracción del material. Asimismo los objetivos específicos fueron:

- Obtener un material compuesto pigmentado de PEAD/montmorillonita modificada con una sal de amonio, utilizando aditivos naturales y comerciales de pigmentación.
- Establecer el efecto de la presencia de arcilla modificada sobre las características de envejecimiento y las propiedades mecánicas en tensión del material compuesto pigmentado.

- Realizar un análisis microestructural de la interacción entre el polímero y las partículas de pigmento y arcilla de refuerzo, estableciendo el tipo de compuesto obtenido.

1. HIPÓTESIS

En condiciones fisicoquímicas apropiadas de mezclado, es posible lograr la incorporación de un pigmento natural o comercial en un material compuesto de matriz polimérica Polietileno de Alta Densidad (PEAD) en presencia simultánea de arcilla modificada orgánicamente, sin afectar notoriamente las propiedades mecánicas finales del mismo antes y después de envejecimiento.

2. MARCO TEÓRICO

Entre los polímeros de mayor consumo con extensas y potenciales aplicaciones se encuentran las poliolefinas (PO) en sus formas de termoplásticos y elastómeros; esto como consecuencia de su alta disponibilidad en el mercado y por su amplio rango de propiedades y bajo costo. En los últimos años, estos materiales han despertado gran interés por su utilización en el campo de las polimezclas y en materiales compuestos.

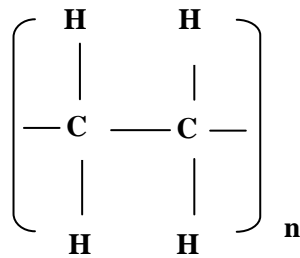
Las poliolefinas (PO) constituyen una interesante familia de materiales poliméricos. En ella encontramos materiales de uso masivo como lo son el polipropileno (PP) y polietileno (PE), el cual dependiendo el proceso de obtención se divide en Polietileno de Alta Densidad (PEAD), y de Baja Densidad (PEBD). Según los volúmenes anuales de producción, las poliolefinas son en gran medida la clase más importante de materiales plásticos. Su extenso uso se debe en gran parte a sus excelentes propiedades mecánicas, el bajo costo de los monómeros, y la facilidad de su producción, fabricación y procesamiento. Esta familia de polímeros, tiene requisitos básicos para el crecimiento acertado de un material: balance de costo/utilización y producción económica con la consideración dada a los factores ambientales. La base de su desarrollo y su enorme potencial radica en:

- Su flexibilidad con respecto a sus usos físicos y a sus propiedades físicas y mecánicas.
- Los ahorros de energía durante su producción y uso, en comparación con otros materiales.
- Su bajo costo y materias primas fácilmente disponibles.
- Su producción económica, versátil y no contaminante.

2.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD- PEAD

Para la realización del presente trabajo de grado se escogió como materia prima polimérica el Polietileno de Alta Densidad (PEAD) ya que además de ser muy utilizado posee excelentes propiedades térmicas, mecánicas y químicas siendo también apto para producir materiales compuestos. El polietileno de alta densidad es un termoplástico fabricado a partir del etileno (elaborado a partir del etano, uno de los componentes del gas natural). Es uno de los materiales plásticos de mayor producción. Químicamente es el polímero más simple. En la Figura 1 se presenta su unidad química repetitiva.

Figura 1. Unidad química repetitiva del polietileno [38]



Es un material parcialmente amorfo y parcialmente cristalino. El grado de cristalinidad depende del peso molecular y del tratamiento térmico aplicado. El PE es sensible a la fotodegradación. Posee buena estabilidad térmica en el intervalo de -40 a 316°C, y excelentes propiedades que impiden el paso de humedad, útiles en aplicaciones de empaquetamiento (películas con recubrimiento interno en cartones, tapas moldeadas). Posee buena resistencia química, pero no proporciona buena barrera a los disolventes hidrocarbonados como el queroseno. La mayoría de los agentes de refuerzo y de relleno (cargas) pueden usarse en esta poliolefina; la adición de una

carga usualmente mejora la resistencia a la flexión, resistencia a la deformación y la dureza, pero las ganancias en las propiedades físicas pueden ser contrarrestadas por una resistencia al impacto, elongación a la tracción y procesabilidad reducidas ^[38].

2.2 MATERIALES COMPUESTOS DE POLÍMERO-SILICATO ^[45, 46]

Los materiales compuestos de polímero-arcilla constituyen una clase relativamente nueva de materiales, que pueden presentar mejores propiedades mecánicas, térmicas y de barrera, cuando son comparados con sistemas poliméricos convencionales.

Se denominan materiales compuestos por tener dos o más componentes, de los cuales el que se encuentra en mayor porcentaje se denomina matriz y al de menor porcentaje refuerzo, el cual se encuentra disperso en tamaño nanométrico ó micrométrico. Tanto la matriz como refuerzo, pueden ser de diversos materiales; metálica, inorgánica (óxidos metálicos y no metálicos), orgánica (polímeros). Esto permite obtener materiales compuestos de matriz-carga: metal-metal, metal-inorgánico o inorgánico-metal, orgánico-metal, orgánico-inorgánico, entre otras.

Entre los materiales orgánico-inorgánicos se encuentran los basados en polímeros. Estos han mostrado creciente atracción en campos tanto académicos como industrial, debido principalmente a las aplicaciones donde se requiere elevadas propiedades mecánicas, térmicas y de barrera.

La dispersión de partículas de tamaño micro o nanométrico en el polímero permite modificar propiedades tales como módulo elástico y límite elástico,

incremento de la resistencia al calor, disminución de la permeabilidad a los gases y flamabilidad.

Las partículas habitualmente utilizadas como precursoras de estos materiales compuestos poliméricos se suelen clasificar en función de su forma. Las cargas micrométricas más comúnmente utilizadas para producir estos materiales tradicionales son: carbonato de calcio, talco, fibra de vidrio entre otras. Para conseguir eficientes reforzamientos es necesario adicionar entre un 40% a 60% de carga. Sin embargo cuando las partículas de carga son de tamaño nanométrico, se consiguen similares o mejores reforzamientos con la adición de entre 1% a 5% de refuerzo. Las cargas de tamaño nanométrico más comúnmente utilizadas son partículas esféricas de sílice, metal, y otras partículas orgánicas e inorgánicas. Esto último generalmente se obtiene mediante métodos sol-gel, partículas fibrosas (nanofibras y nanotubos) y nanopartículas de estructuras laminares (carbono grafito, silicatos, aluminosilicatos y otros materiales laminados).

De forma general, dentro de los compuestos laminares se incluye a sólidos que poseen átomos firmemente ligados entre sí en dos direcciones del espacio formando láminas (planos) y débilmente ligados en la dirección perpendicular a dichas láminas. El espacio entre láminas se conoce normalmente como región interlaminar o galería. Si las láminas poseen carga eléctrica como consecuencia de sustituciones isomórficas de iones de distinta carga en la red, entre láminas adyacentes se sitúan iones de carga contraria, normalmente solvatados por agua u otras moléculas polares, para alcanzar la neutralidad electrónica de la estructura. En este caso se forman compuestos laminares apilados entre los que se incluyen diferentes tipos de arcillas e hidróxidos dobles laminares.

El método más utilizado en la formación de materiales compuestos es la obtención de láminas mediante tratamiento de arcillas y su dispersión en

diferentes polímeros. La arcilla más utilizada es la montmorillonita, perteneciente al grupo de las esmectitas, uno de los tipos más comúnmente utilizado en materiales compuestos. Estos minerales son aluminosilicatos con estructura laminar definida que se diferencian por los cationes que poseen, lo que les proporciona diferente comportamiento químico y físico.

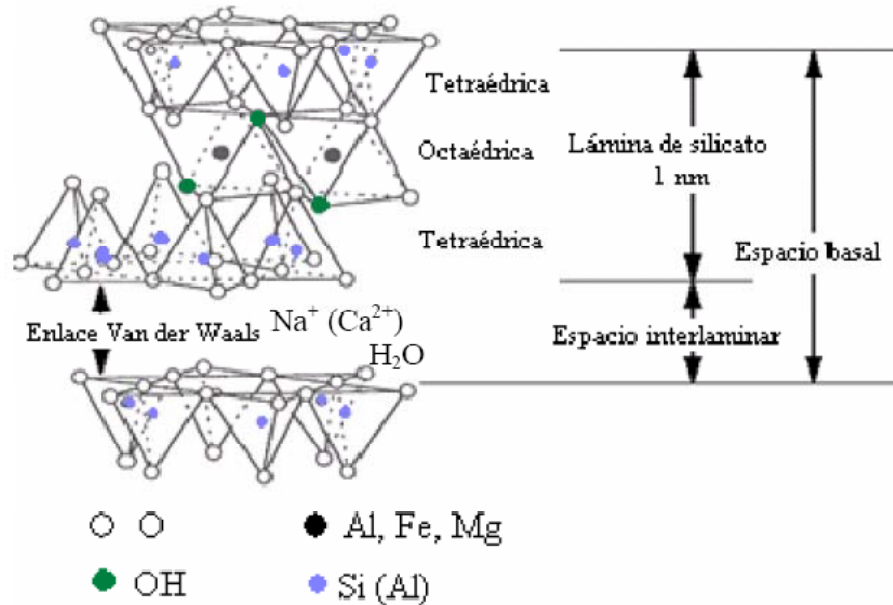
Las propiedades mecánicas de sus láminas no son bien conocidas, pero han sido estudiadas mediante la modelación del módulo elástico en la dirección de la lámina, siendo entre 50 a 400 veces mayor que la de los polímeros convencionales como poliestireno, polietileno, polietilentereftalato, polipropileno, etc. Estas láminas tienen una alta razón longitud/espesor y cada una es aproximadamente de 1 nm de espesor y sus otras dimensiones pueden ser de 30 nm hasta algunos micrones.

Las láminas que forman sus partículas tienen una estructura tipo “sándwich” con una capa central formada por átomos de aluminio coordinados octaédricamente con oxígenos, intercalada entre dos capas compuestas por átomos de sílice coordinados tetraédricamente. Parte de los iones aluminio son sustituidos por iones magnesio, generándose así una carga residual negativa que es compensada por cationes Na^+ o Ca^{2+} situados en el espacio interlaminar.

En la Figura 2 se observa la estructura idealizada de la montmorillonita.

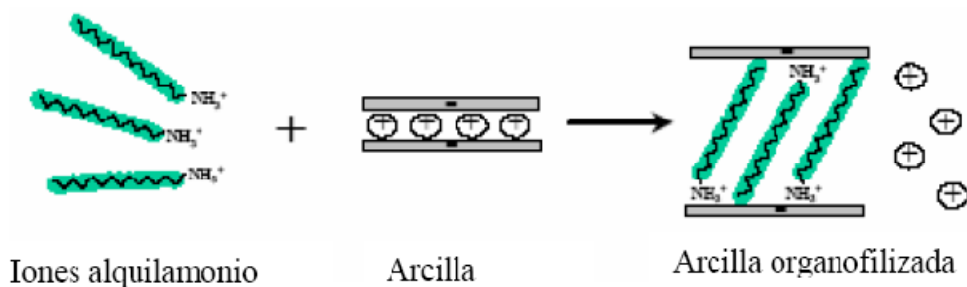
La distancia entre dos laminillas consecutivas depende del tamaño de los cationes alojados en el espacio interlaminar por lo que, substituyendo los cationes sodio o calcio por cationes orgánicos de mayor tamaño, tales como alquil-amonio, se puede incrementar dicha distancia considerablemente.

Figura 2. Estructura idealizada de la Montmorillonita. [46]



Esta sustitución da lugar a lo que se conoce como silicatos “organofílicos”, con su superficie laminar modificada y su espacio interlaminar expandido. En la Figura 3 se observa una representación del proceso de intercambio catiónico. Dependiendo de los grupos funcionales, el empaquetamiento y la longitud de los modificadores orgánicos, se pueden preparar arcillas modificadas diseñadas para optimizar su compatibilidad con los polímeros y mejorar su dispersión a nivel micro o nanométrico [46].

Figura 3. Proceso de intercambio catiónico de iones alquil-amonio por cationes inorgánicos presentes entre las láminas de la arcilla [45,46].



La preparación de materiales compuestos poliméricos a partir de partículas laminares exige que se genere una exfoliación en la estructura primaria de las partículas y se logre una dispersión homogénea de las laminillas en el polímero. Para conseguir dicha exfoliación y que se puedan desarrollar esta clase de materiales con buenas propiedades mecánicas, son necesarias dos condiciones:

1. Separar suficientemente las laminillas de las partículas en el polímero para aumentar la superficie de contacto con la matriz, mejorando por tanto los efectos como carga reforzante y pasar a una partícula de dimensiones nanométricas.
2. Controlar la afinidad interfacial entre la superficie de la arcilla y el polímero para así conseguir una buena interacción de las láminas con el polímero.

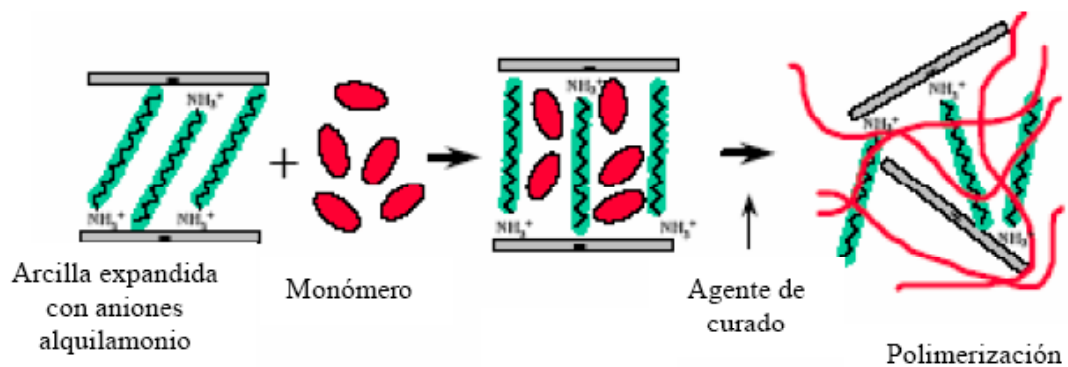
2.2.1 Métodos de Preparación del Material Compuesto. Una vez se obtiene la modificación orgánica de la arcilla expandida, es necesario utilizar un método de mezclado con el polímero adecuado que conduzca a la formación de un material compuesto con exfoliación de las laminillas. La literatura describe básicamente tres estrategias para la preparación de materiales compuestos: polimerización in situ, mezclado en disolución y mezclado en fundido.

Polimerización in situ ^[45,46]. En este método se parte de un compuesto laminar previamente expandido en el que, mediante intercambio iónico, se introducen monómeros del polímero con el que se desee preparar el material compuesto. Posteriormente, con ayuda del catalizador, se inicia la polimerización. Al polimerizar el monómero en el espacio interlaminar se provoca la ruptura de la estructura laminar consiguiéndose así una buena dispersión de las laminillas en el polímero. En la Figura 4 se observa este

proceso. Como se puede observar, la arcilla se presenta con el espacio interlaminar expandido, lo cual es necesario para favorecer la incorporación del monómero en dicho espacio.

Normalmente este procedimiento se utiliza para preparar materiales compuestos a base de polímeros polares o principalmente de resinas termoestables, ya que en este último caso lo que se hace es curar dichas resinas en presencia de las partículas laminares.

Figura 4. Representación esquemática del procedimiento de polimerización in situ para la preparación de materiales compuestos poliméricos [45, 46].



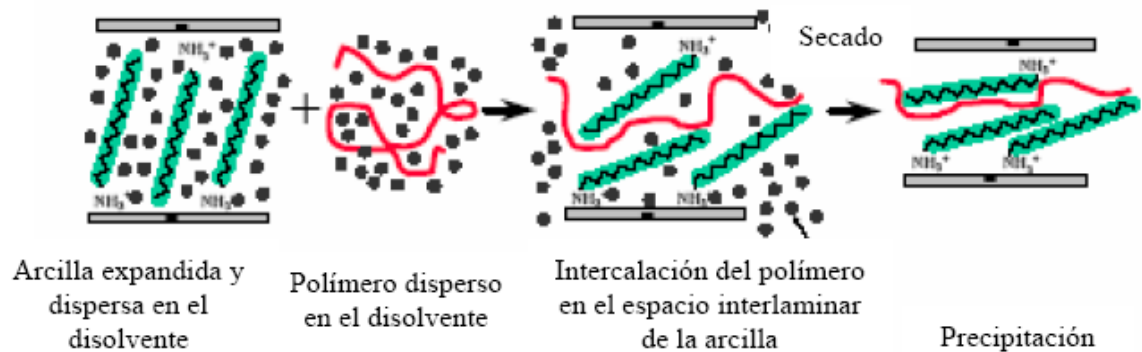
No suele ser un método habitual para la preparación de compuestos a base de polímeros termoplásticos de gran uso como las poliolefinas. No obstante, se ha reportado la aplicación de esta técnica a la preparación de materiales compuestos de silicatos con polipropileno y con polietileno. [45, 46]

Mezclado en disolución [45, 46]. En este procedimiento el compuesto laminar expandido se dispersa en una disolución del polímero con el que se desea mezclar para favorecer la entrada de las macromoléculas en el espacio interlaminar. Seguidamente se procede a la evaporación del disolvente con lo

que se provoca la precipitación del polímero incorporado entre las laminillas del compuesto inorgánico (ver Figura 5.).

Aunque este procedimiento es sencillo, resulta complicado en la práctica encontrar un disolvente capaz de disolver completamente el polímero y que disperse completamente el compuesto laminar.

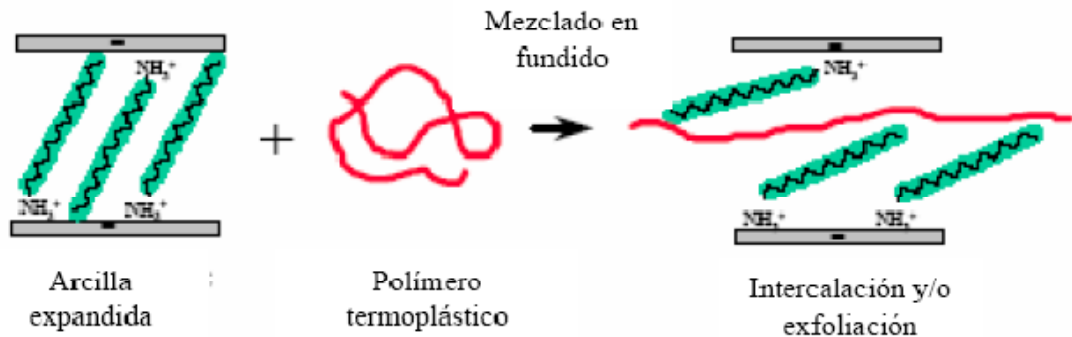
Figura 5. Representación esquemática del procedimiento de mezclado en disolución para la preparación de materiales compuestos poliméricos [46].



Este método es indicado para la intercalación de polímeros con baja o nula polaridad y facilita la producción de filmes finos con las cadenas de polímero y las láminas de los compuestos inorgánicos orientados. Sin embargo, desde el punto de vista comercial, este método tiene el inconveniente del uso de disolventes orgánicos, lo cual es ambientalmente poco aconsejable al tiempo que económicamente no resulta rentable.

Mezclado en fundido [45, 46]. Este procedimiento consiste en mezclar físicamente a alta temperatura, en una extrusora de doble husillo o un mezclador de rodillos, el polímero y el compuesto laminar previamente expandido, produciéndose un mezclado en estado fundido. En la Figura 6 se observa el proceso de mezclado en fundido de un material compuesto.

Figura 6. Representación esquemática del procedimiento de mezclado en fundido para la preparación de materiales compuestos poliméricos [45, 46].



Mediante este procedimiento se puede preparar un amplio rango de materiales compuestos con estructuras intercaladas o exfoliadas dependiendo el grado de penetración del polímero en las galerías del compuesto laminar. Tiene, además, grandes ventajas sobre los otros dos métodos anteriormente descritos, ya que, desde el punto de vista ambiental, no tiene los inconvenientes del uso de disolventes orgánicos y es compatible con los procesos industriales que se usan para preparar los plásticos de gran consumo, como la extrusión o la inyección.

2.2.2 Microestructura de los materiales compuestos [17, 46]. Una vez preparado el material compuesto, y en función de las interacciones que existan entre las cadenas poliméricas y las partículas laminares, se pueden obtener básicamente tres tipos de estructuras:

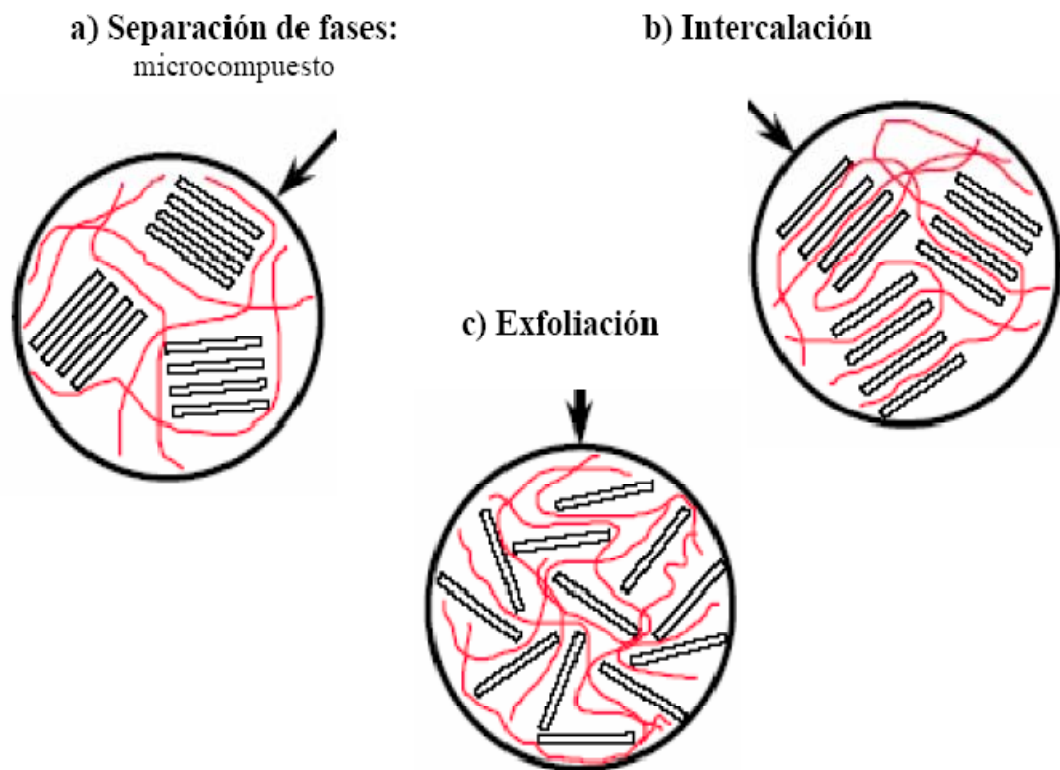
a) Microcompuesto: en este caso no se consigue preparar con éxito el material compuesto, ya que el compuesto laminar mantiene su estructura primaria en el polímero, dando lugar a una separación de fases.

b) Intercalada: el polímero se encuentra alojado entre las laminillas formándose una estructura con cierto orden en la que se alternan un espacio interlaminar, en que se aloja el polímero (de naturaleza orgánica), y las laminillas del compuesto (de naturaleza inorgánica).

c) Exfoliada: en este caso, las partículas pierden su estructura original con las laminillas apiladas para pasar a una estructura en la que las laminillas quedan exfoliadas y homogéneamente dispersas en el polímero.

Estas estructuras se representan en la Figura 7.

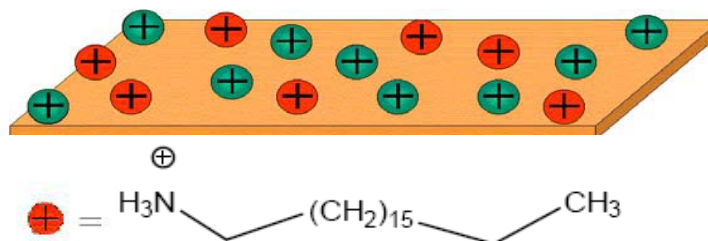
Figura 7. Tipos de estructuras que se pueden obtener en los compuestos formados por polímeros y partículas laminares. a) Microcompuesto; b) estructura intercalada; c) estructura exfoliada ^[46].



2.3 MODIFICACIÓN DE LAS ARCILLAS [17, 21, 22, 46, 47]

En general muchas sustancias, tales como aceites y contaminantes, aminas, pesticidas, otras, pueden ser intercambiadas o intercaladas en el espacio interlaminar de las arcillas modificando sus características. La intercalación con compuestos de alquil-amina en las arcillas además de aumentar el espaciado interlaminar, modifica su polaridad transformando la arcilla en un compuesto más hidrofóbico debido a la cadena carbonada del grupo alquílico. Un esquema de esta reacción se muestra en la Figura 8, donde se observa como la amina protonada desplaza mediante reacción de intercambio catiónico a los cationes presentes entre las laminas de la arcilla. Esto se debe principalmente al efecto del ácido clorhídrico adicionado ya que los cationes del espacio interlaminar forman cloruros muy estables y solubles, permitiendo que los cationes salgan de la interlámina y la amina protonada penetre en ésta, reemplazándolos.

Figura 8. Cationes intercambiables presentes entre las láminas de Montmorillonita (MMT) [45, 46].



En la realización del proceso de modificación, se han tenido en cuenta los siguientes factores: [2]

- Temperatura de procesado
- Dispersión arcilla en agua y utilización de agentes dispersantes

- Adición del modificante y porcentaje del mismo
- Protonación del agente modificante
- Proceso de secado de la arcilla modificada (filtrado, secado y molienda).

Además, estudios en esta área han mostrado que cuando la alquilamina presenta de 16 a 18 átomos de carbono se consiguen los mayores aumentos en la distancia interlaminar ^[46]. Esto es de vital importancia para muchas de las aplicaciones y en particular para este trabajo debido a que se desea dispersar las láminas de la arcilla en un polímero apolar como es el polietileno de alta densidad (PEAD).

2.4 PROPIEDADES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE BASE POLIMÉRICA ^[9, 17, 22]

A pesar de que hay muchos trabajos experimentales en el área de materiales compuestos de matriz polimérica, todavía no hay un consenso de cómo las inclusiones de refuerzo afectan las propiedades del material. A continuación se presenta algunas propiedades y las tendencias, más generales, que han sido observadas en los materiales compuestos, particularmente en materiales con refuerzo de partículas.

2.4.1 Propiedades Mecánicas ^[17]. La tensión máxima generalmente aumenta en sistemas poliméricos (cristalinos y amorfos) con una buena interacción carga – matriz y aumenta al disminuir el tamaño de partículas. No obstante, no hay una tendencia uniforme en cuanto a la influencia del contenido de partículas en la tensión máxima. Una pobre interacción entre carga y matriz conduce a una disminución en el máximo y en la tensión de fluencia cuando se compara con el sistema matricial puro. El comportamiento en el cambio de la deformación a rotura así como la tensión de fluencia

máxima es diferente dependiendo del sistema, sin embargo la naturaleza de la matriz polimérica tiene mayor fluencia en la interacción carga – matriz.

Según trabajos realizados con anterioridad fue posible incrementar las propiedades mecánicas del PET con cantidades de organobentonita de hasta el 3% en peso; por encima de este valor la resistencia máxima a la tensión del nanocompuesto disminuye de 23.75 MPa a 6 MPa, produciendo además su fragilización. La densidad y la dureza del material así como su resistencia al ataque químico, no presentaron cambios significativos ^[31].

2.4.2 Propiedades físicas

Cristalinidad ^[17]. La cristalinidad se ve afectada un poco por la adición de partículas. En general, los materiales compuestos con arcilla exfoliada tienen un grado de cristalinidad más bajo con velocidades de cristalización más rápidas. Sin embargo, la cristalinidad de los polímeros cristalinos se ve afectada por la adición de nanopartículas, pero no se han observado grandes diferencias de nanocompuestos en comparación con los polímeros puros, en cualquiera de los sistemas estudiados.

Por otro lado la adición de partículas tiene una gran influencia en la temperatura de transición vítrea (T_g). Cuando hay una interacción carga – polímero buena, la T_g tiende a aumentar con una disminución en el tamaño de las partículas para polímeros amorfos. Para polímeros cristalinos, la T_g disminuye con un aumento en la concentración de partículas. ^[17]

Resistencia a la llama ^[17]. La resistencia al fuego mejora en los materiales compuestos, en comparación con la del polímero puro. No existe una influencia en las condiciones de procesado, a diferencia de lo que ocurre con las propiedades dinamo-mecánicas, donde la obtención del nanocompuesto

con diferentes relaciones de aspecto entre la fase inorgánica y orgánica puede dar lugar al deterioro de éstas. El mecanismo implicado en la mejora de las propiedades de resistencia a la llama en nanocompuestos se basa en la actuación de una red inorgánica como barrera; mientras que para conseguir un refuerzo del material polimérico, probablemente resulta necesario establecer una interfase con interacciones específicas que las haga compatibles con la matriz del polímero.

Se ha encontrado que la presencia de organoarcillas en los polímeros disminuye el ritmo de combustión de la matriz. Durante la combustión de la resina, hay una degradación que cambia la composición del sistema. En este proceso, las láminas de arcilla pasan de estar exfoliadas a un estado intercalado, que es la estructura final de la costra. El mecanismo de acción retardante de llama se da por:

- La alta concentración de láminas de arcilla dificulta el transporte de masa entre el ambiente y el compuesto no quemado. Esto, por supuesto, evita que ingrese el oxígeno necesario para la combustión, a la vez que impide que los productos de la misma escapen con facilidad.
- La mayor rigidez relativa de la capa del nanocompuesto disminuye el goteo y, por tanto, la expansión del fuego.

Comportamiento Óptico ^[13]. Manias y Strawhecker, evaluaron el comportamiento óptico de materiales compuestos de Polipropileno (PP) y maleato de PP con montmorillonita. Encontraron que la transmitancia a la luz visible no se ve afectada considerablemente por la presencia de montmorillonita exfoliada. Sin embargo, en el rango UV hay una clara disminución de la transmitancia. Los investigadores atribuyen este comportamiento a los diámetros de las láminas (50-1000nm) son menores a

las longitudes de onda de la luz visible, pero está en el rango de la radiación ultravioleta. Se sugiere que la pérdida de transmisión en el rango de luz visible es debido a la delaminación incompleta y, por tanto, a la presencia de tactoides en la matriz. El mantenimiento de claridad es ofrecido comúnmente como una ventajosa característica secundaria de este tipo de materiales compuestos.

La literatura no es muy generosa en cuanto a estudios sobre el comportamiento óptico de este tipo de materiales y, en general, se limita a decir que puede haber una protección anti-UV, mientras se mantiene una buena claridad.

2.5 INCORPORACIÓN DE PIGMENTOS EN POLÍMEROS

Para la selección del pigmento que va a ser utilizado como colorante en sistemas poliméricos, se debe tener en cuenta: el tipo de plástico que va a ser pigmentado, las condiciones de proceso y el uso final del material coloreado. La elección basada solamente en el color del pigmento (calidad de un color que se describe por sus tonos rojo, amarillo, azul), brillo (calidad por la que un color ligero es distinguido de uno oscuro), opacidad, fuerza de tinte (un color fuerte de uno débil), y la transparencia conlleva en muchos casos pérdidas de material, productos mal coloreados, e incluso descomposición del polímero. Los problemas de procesamiento más comunes con relación al color de una pieza son las líneas de color más o menos intenso, pigmento que se acumula en el dado, distribución no homogénea de pigmento, burbujas y puntos de aguja.

La coloración de polímeros se lleva a cabo mediante fusión y mezclado del polímero y el pigmento en máquinas de moldeo por inyección y/o extrusión. La perfección del producto, la identificación

y las funciones ópticas dependen de este proceso. Básicamente existen tres formas de colorear un polímero ^[13]:

1. Utilizar plástico del color que se necesita (pre- coloreados).
2. Utilizar un plástico de color natural y mezclarlo con pigmento en polvo o colorante líquido.
3. Utilizar un plástico de color natural y mezclarlo con concentrado de color (Masterbatch).

2.5.1 Propiedades de los polímeros pigmentados ^[13, 31, 32]. A continuación se presentan algunas características fundamentales de las propiedades que imprimen los pigmentos a los polímeros.

Resistencia a la Luz y agentes atmosféricos. Es una de las propiedades más importantes en los pigmentos. La mayoría absorben luz, por lo que la estabilidad fotoquímica de éstos es uno de los puntos trascendentales a considerar, pues en muchos casos limita su aplicación. Se debe tener en cuenta su resistencia a los agentes atmosféricos y humedad. El envejecimiento de luz depende a menudo de la concentración de pigmento empleada, la sensibilidad de los colorantes varía de acuerdo al tipo de pigmento.

Resistencia al calor. La resistencia al calor de un pigmento en un sistema polimérico depende de la composición química, uso y tiempo de exposición, temperatura de fabricación y concentración. Sin embargo, la selección de un pigmento dependerá de las propiedades del material en el cual será incorporado. Las clases de pigmento más comúnmente empleados para algunos tipos de polímeros se muestran en la Tabla 1.

Resistencia a la migración. Los materiales que van a estar en contacto con alimentos (embalajes, superficies de trabajo o pequeños electrodomésticos de cocina), tienen que cumplir con la legislación de contenidos específicos de aditivos, con el fin de asegurar que no se presente disolución de elementos ó compuestos nocivos .

Tabla 1. Clases de pigmentos utilizados para algunos tipos de polímeros ^[32]

CLASE DE POLIMERO	TIPOS Y CARACTERÍSTICAS DE PIGMENTOS
NYLON	Excelente resistencia al calor (temperatura 500°F), el pigmento se puede dispersar fácilmente. Las quinacridonas no son recomendables por su solubilidad.
POLIETILENO	No se recomiendan los pigmentos de zinc y manganeso. (Aceleran la degradación del polietileno).
POLIPROPILENO	Los pigmentos orgánicos no se recomiendan por la elevada temperatura de proceso del polímero. Se pueden utilizar las phtaciolaninas, quinacridonas, pigmentos Azo y algunos pigmentos inorgánicos.
POLIESTIRENO	Excelente dispersión y resistencia al calor. Por sus altas temperaturas de proceso se evita el uso de pigmentos orgánicos y por lo menos 40-50% de pigmentos inorgánicos.
POLIMEROS VINILICOS Y COPOLIMEROS	La gran mayoría de pigmentos orgánicos e inorgánicos se recomiendan, excepto aquellos susceptibles a condiciones ácidas.

2.5.2 Consideraciones Medioambientales. En la actualidad algunos pigmentos están en claro periodo de sustitución por otros, debido a sus efectos ambientales negativos; en general, aquellos que contienen metales de gran movilidad química, tales como el cadmio y plomo.

Según su naturaleza, los pigmentos se pueden dividir en orgánicos e inorgánicos. Las altas velocidades de moldeo y elevadas temperaturas de transformación demandan que la estabilidad de los aditivos sea cada vez mayor. Además, las exigencias de resistencia a la intemperie en muchas aplicaciones junto con unos requerimientos de temperaturas altas de servicio son cada vez mayores.

3. ANTECEDENTES

La literatura reporta una considerable cantidad de estudios realizados sobre la obtención de materiales compuestos de polietileno de baja densidad (PEBD)/arcilla modificada con diferentes modificadores orgánicos al igual que la utilización de pigmentos en resinas poliméricas. Sin embargo, se han realizado pocos estudios acerca de la preparación de materiales compuestos de Polietileno de Alta Densidad (PEAD)/arcilla modificada y en especial materiales compuestos pigmentados.

Maged A. Osman (2005) ^[3]. Analizó las propiedades de tensión en nanocompuestos de polietileno/silicatos. Se analizó con diferentes modificadores orgánicos la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla natural y modificada y la influencia en las propiedades de tensión de un polietileno modificado. Se logró mayor módulo elástico y un aumento en el esfuerzo a la ruptura.

Shigeru S. y Jin M ^[5]. Estudiaron la presencia de pigmentos orgánicos en poliolefinas como Polipropileno y Polietileno de Alta Densidad, encontraron un aumento en la nucleación, induciendo un máximo cambio en la estructura interna de los polímeros.

Catalina, F., Santamaría, R., ^[13]. Revisaron de forma general el área de los pigmentos y colorantes como aditivos de los materiales poliméricos, su clasificación y comportamiento frente a la luz incidente, así como una descripción de las principales familias de productos que pueden encontrarse en el mercado.

Shaofeng Wang y Yuan Hu (2003) ^[11]. Prepararon y estudiaron propiedades de llama de nanocompuestos de polietileno/arcilla por fusión y mezclado. Utilizando montmorillonita sódica modificada con bromuro de hexadeciltrimetilamonio y un polietileno de alta densidad modificado con tetrabutilamonio bromuro como agente compatibilizador. Se encontró una reducción en las propiedades de llama con cantidades de 4% de arcilla modificada.

Chungui Zhao y Huaili Qin (2005) ^[14]. Estudiaron las propiedades mecánicas, térmicas y de llama en materiales compuestos de polietileno/arcilla. Las pruebas se realizaron con agentes compatibilizantes como dioctadecildimetilamonio cloruro y octadecildimetilamonio para la arcilla y el polímero respectivamente. La organoarcilla disminuyó la estabilidad térmica del nanocompuesto.

Ki Hyun Wang y Min Ho Choi (2001) ^[15]. Estudiaron el efecto y la morfología de un componente orgánico en polietileno de baja densidad modificado con anhídrido maleico (AM) en nanocompuestos de PEBD/arcilla preparados por fusión y mezclado. Se encontró que con cantidades de 1% de AM y componentes orgánicos de alquilamonio de más de 16 carbonos, los nanocompuestos de polietileno de baja densidad (PEBD) son exfoliados.

C. Desmane y Q. Yuan (2007) ^[16]. Analizaron el efecto de dureza y resistencia al impacto entre sistemas de Polietileno de alta densidad (PEAD) y Polipropileno (PP), los cuales fueron procesados bajo las mismas condiciones con cantidades idénticas de nanoarcilla intercalada al 4%, según sus resultados el refuerzo de PP con nanoarcilla incrementa la resistencia al impacto, mientras que en el PEAD disminuye la resistencia.

Villanueva M^aP., Cabedo L. ^[9] Realizaron una revisión al estado actual de los nanocompuestos basados en poliolefinas. Asimismo presentan algunos resultados experimentales obtenidos en nanocompuestos basados en matrices con afinidad química con el polietileno, como son el polietileno funcionalizado con anhídrido maleico (PE-MA) y un ionómero de etileno-ácido metacrílico, así como dos tipos de arcillas comerciales de naturaleza diferente: montmorillonita y caolinita.

Aunque en los artículos estudiados se mencionan algunos mecanismos de preparación de materiales compuestos de PEAD/arcilla modificada no se encontró un estudio completo que contemplara la adición simultánea de pigmentos en presencia de refuerzos de arcilla en estos materiales, que constituye el tema de estudio de este proyecto.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Las propiedades de los materiales compuestos basados en la adición de silicatos en polímeros, cuando se consigue una buena interacción entre la matriz y el refuerzo, aumentan de una manera importante respecto a las de la matriz pura, tal como se describió en el marco teórico. 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 (exfoliación).

Este trabajo se ha enfocado a la elaboración de un material compuesto polimérico, en presencia simultánea de refuerzos y aditivos de pigmentos. Cada uno de ellos ha sido objeto de estudio en cuanto a la modificación del refuerzo de arcilla, la interacción del refuerzo-matriz, y la adición de pigmentos en presencia de arcilla modificada. Siempre que fue posible, las condiciones experimentales se establecieron tomando como referencia los mejores valores reportados en la bibliografía.

La metodología experimental (ver Figura 9) se desarrolló a través de 6 etapas, planteadas inicialmente en el plan de proyecto, las cuales consistieron en:

- Revisión bibliográfica.
- Pruebas preliminares y definición de variables
- Modificación de la arcilla con Hexadecilamina (HDA).

- Elaboración del material compuesto pigmentado con cantidades variables de organoarcilla y pigmentos naturales y comerciales.
- Caracterización del material compuesto PEAD/arcilla modificada pigmentado.
- Elaboración del informe final.

El PEAD comercial fue donado por la empresa Tejidos Sintéticos de Colombia TESICOL, la cual corresponde al material estándar importado por la industria colombiana.

Figura 9. Metodología experimental utilizada.



4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA

Una muestra de arcilla bentonítica colombiana proveniente de BENTOCOL S.A, se caracterizó mediante diferentes técnicas, la cual fue utilizada para la modificación orgánica y preparación del material compuesto.

4.1.1 Análisis de Difracción de Rayos X. Se realizó en un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB, utilizando radiación $\text{CuK}\alpha_1$, Voltaje 40(kV) y Corriente 30(mA). El equipo se encuentra en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander.

4.1.2 Fluorescencia de Rayos X. La muestra fue homogenizada para analizar una porción representativa de ella. La muestra fue depositada en un portamuestra desechable de polipropileno, provisto con una película polimérica de $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_8$ en una fuente de rayos X de tubo de rodio. Se utilizó un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X de Energía dispersa marca Shimadzu EDX 800 HS. Se llevó a cabo en el Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X de la Corporación Centro de desarrollo Productivo de Joyería – CDP de Joyería.

4.1.3 Espectroscopia de Infrarrojo (IR). Los espectros de IR se determinaron en un Espectrofotómetro de Infrarrojo FT-IR 8400s. Se pesaron aproximadamente 2 mg de muestra y 300 mg de KBr en un mortero, se maceró hasta obtener una pasta homogénea, la cual fue llevada a un pastillero para obtener una pastilla adecuada para finalmente tomar el espectro IR.

El equipo fue facilitado por la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander.

4.1.4 Caracterización Geoquímica. Se determinó la composición química de la muestra de arcilla aplicando la Norma ASTM C 323-56 (1990). Para la determinación de las especies mineralógicas presentes en la muestra se utilizaron las técnicas de análisis por Difracción de Rayos X y Fluorescencia de Rayos X.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS PIGMENTOS

Siguiendo la misma metodología para la caracterización de la arcilla, se llevó a cabo la caracterización de los pigmentos según su presentación comercial. El óxido de hierro se realizó a través de técnicas de Espectroscopía de Infrarrojo, Análisis Químico por Fluorescencia de Rayos X. El Masterbatch, se caracterizó por Espectroscopía de Infrarrojo y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

El óxido de hierro de coloración roja comercial fue suministrado por la empresa SIMPLICOL, con tamaño de partícula según malla Tyler 250 μ m. El Masterbatch de coloración roja, en presentación de pellets fue suministrado por la empresa TESICOL.

4.3 MODIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA ORGANICA DE REFUERZO

Para la modificación de la arcilla se utilizó una sal de amonio: Hexadecilamina ($C_{16}H_{33}NH_2$) grado analítico de MERCK, como agente orgánico modificador. Con base en trabajos anteriores ^[43, 44] se trabajó con la mejor dosificación correspondiente al 33% en peso. Se preparó una solución de agente modificante con ácido clorhídrico concentrado en 100 ml de agua caliente (80 °C), a esta disolución se añadió la solución de bentonita

manteniéndose con agitación constante, la modificación se conservó por 12 horas obteniéndose un precipitado el cual es filtrado y lavado con agua caliente, para finalmente ser secado por 24 horas.

La eficacia del tratamiento se evaluó mediante las siguientes técnicas:

4.3.1 Difracción de Rayos X. La muestra de arcilla fue pulverizada en un mortero de ágata y llevada a un tamaño de 38 μm (400 malla Tyler). El espécimen seleccionado de la muestra fue montado en un portamuestra de aluminio mediante la técnica de llenado lateral. Se hizo un barrido de ángulos de $2\theta = 2^\circ$ hasta $2\theta = 20^\circ$.

4.3.2 Espectroscopía de Infrarrojo. Se preparó la muestra utilizando la misma técnica que para la arcilla natural. Los espectros se realizaron en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} . Se utilizó esta técnica para verificar la incorporación de grupos activos del agente modificante en la arcilla.

4.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). La muestra pulverizada y tamizada (38 μm), fue recubierta por oro para el análisis de Microscopía Electrónica de Barrido. Los análisis se llevaron a cabo en un microscopio marca JEOL JSM-6490LV, en el Laboratorio de Superficies de la Universidad de Antioquia.

4.4 PREPARACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO PEAD/ARCILLA MODIFICADA

La preparación del material compuesto se llevó a cabo por reometría de torque, mediante fusión y mezclado de PEAD con cantidades variables de arcilla modificada ⁽¹⁵⁾ (1%, 3% y 5%). Las mezclas se realizaron en un

reómetro marca PLASTI-CORDER PLE 331 de Brabender de 50g de capacidad. En la Figura 7 (a) se muestra el reómetro de torque utilizado, y (b) su mezclador desmontado. Las condiciones de mezclado fueron 60 r.p.m, 160°C y un tiempo de residencia de 10 minutos. El equipo fue facilitado por los Centros de Investigación en Procesamiento de Polímeros y Propiedades y Estructura de Materiales (CIPP/CIPEM) de la Facultad de Ingeniería Mecánica de la Universidad de los Andes.

En la Tabla 2 se muestran las mezclas elaboradas inicialmente para la preparación del material compuesto/arcilla modificada, con el fin de determinar el porcentaje de arcilla más apropiado según la densidad del material y su respuesta a los ensayos de resistencia a la tensión y dureza. Una vez establecido el mejor porcentaje de arcilla, se procedió a elaborar las muestras de material pigmentado, como se explicará posteriormente.

Figura 10. (a) Equipo reómetro de torque, (b) Mezclador del reómetro desmontado.

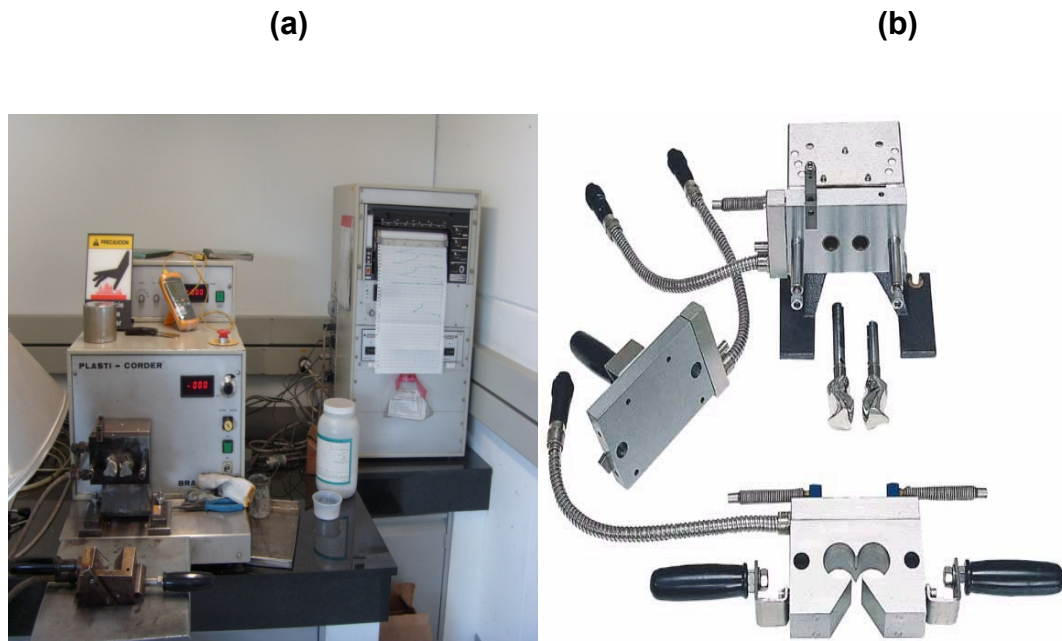


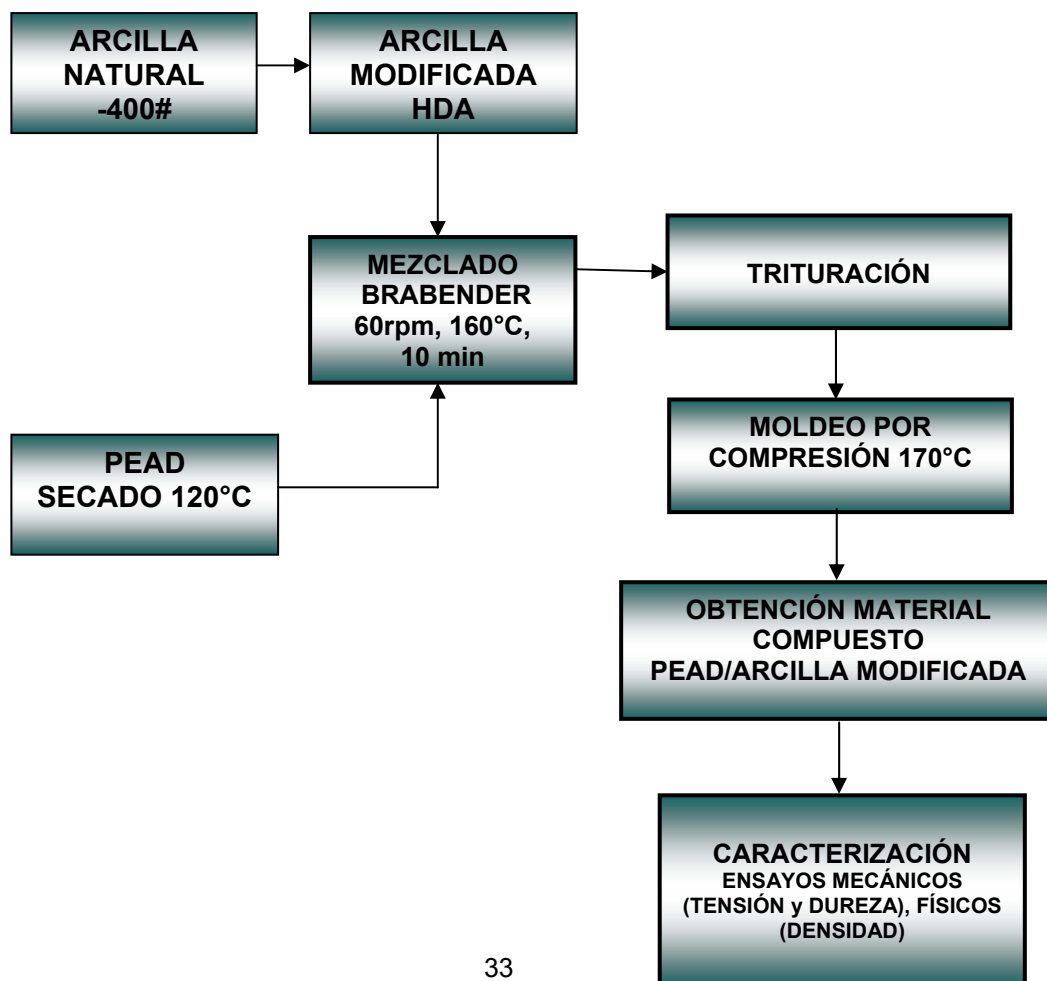
Tabla 2. Mezclas del Material Compuesto PEAD/Arcilla Modificada

No. Muestra	Nombre	% Arcilla Modificada (AM)*
1	PEAD	-
2	PEAD + AM	1
3	PEAD+AM	3
4	PEAD+AM	5

*Porcentajes en peso

En la Figura 11 se observa un esquema de la secuencia de operaciones empleadas para la elaboración del material compuesto PEAD/Arcilla modificada.

Figura 11. Diagrama de flujo de la preparación del material compuesto



4.4.1 Caracterización del material compuesto pead/arcilla modificada.

Los materiales compuestos de polímero/arcilla modificada obtenidos fueron caracterizados mediante ensayos mecánicos (Ensayo de tensión y dureza), y físicos (densidad), a continuación.

Los materiales pigmentados fueron analizados mediante ensayos mecánicos, físicos (densidad, comportamiento óptico, flamabilidad) y estructurales (DRX, SEM, IR) siguiendo las mismas técnicas utilizadas en el material compuesto sin pigmentar.

Ensayos Mecánicos

- **Ensayo de Tensión.** Las probetas para las pruebas de tensión por moldeo por compresión, se elaboraron a partir de material molido que se obtuvo de la mezcla. El ciclo térmico fue de 170°C, con un tiempo de calentamiento (10 minutos), fusión (7 minutos), sometiendo la mezcla posteriormente a una presión de 50.000 lb/in² para favorecer las condiciones de fusión y de moldeo por compresión del material.

El material fue liberado de la presión antes de enfriar con agua la plancha de moldeo, sin formar burbujas en el material, comprobando que la temperatura fuera suficiente para causar la fusión completa del material. Se empleó un equipo para moldeo por compresión a alta temperatura marca DAKE.

Posteriormente las probetas fueron llevadas a una máquina de ensayos Instron 5586 a temperatura ambiente (23°C) y humedad relativa controlada al 48%. Siguiendo la norma ASTM D638 se realizaron pruebas para cada muestra a una velocidad de 50 mm/min, utilizando una galga extensiométrica para poder determinar la deformación. A partir de los registros tensión-

deformación ingenieril obtenidos se determinaron los siguientes parámetros: Esfuerzo Máximo o Esfuerzo a la fluencia (Mpa), Elongación a carga máxima o a la fluencia (%), esfuerzo a la ruptura (Mpa), Elongación a ruptura (%).

En el Anexo F se encuentra el procedimiento para obtener los valores de estos parámetros.

- **Dureza.** La determinación de dureza se realizó bajo la norma ASTM D2240, utilizando un durómetro manual marca Zwick con Escala Shore D.

Análisis Físico y Estructural de las mezclas Polímero-Arcilla modificada con y sin pigmento:

- **Densidad.** La prueba de densidad se realizó por el método de desplazamiento de volúmen, bajo las condiciones especificadas por la norma ASTM D792.

Una vez se seleccionó el mejor porcentaje de mezcla del material compuesto, éste se caracterizó por medio de Espectroscopia de Infrarrojo (IR) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). El Análisis de Difracción de Rayos X, se utilizó para evaluar el grado de exfoliación y/o intercalación de la arcilla modificada en el polímero.

Mediante un microscopio de alta resolución marca HIROX, se tomaron los registros fotográficos a 2100 aumentos, para observar el grado de integración de las partículas de arcilla modificada en el polímero y su distribución en el mismo. La muestra de material compuesto seleccionada 3% arcilla, se preparó en forma de lámina de 30 μm de espesor, la cuales fue cortada por un micrótopo.

El material compuesto pigmentado se caracterizó siguiendo las mismas técnicas utilizadas en las mezclas del material compuesto PEAD-arcilla.

Comportamiento Óptico:

- **Determinación de coordenadas de color.** Utilizando el sistema de Color CIE (Comisión Internacional de la Iluminación) y siguiendo las recomendaciones internacionales para la fotometría y colorimetría, se determinaron las coordenadas de color del material compuesto pigmentado, con el porcentaje de arcilla modificada apropiado, según la norma DIN 6167 en el equipo de ensayo Datacolor Elrepho 2000 a condiciones de temperatura controlada a 25 °C.

- **Envejecimiento por UV-condensación.** La prueba de envejecimiento por luz UV y condensación se realizó según la norma ASTM G154, con temperatura controlada de $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ y $50\pm 5\%$ de humedad relativa, utilizando el equipo de UV/condensation Screening Device UVCON marca ATLAS. Una vez envejecido el material se llevaron a cabo ensayos de tensión y coordenadas de color para determinar los posibles cambios en el material.

Los equipos utilizados para los ensayos mecánicos y ópticos fueron facilitados por los Centros de investigación en procesamiento de polímeros y propiedades y estructura de materiales (CIPP/CIPEM) de la Facultad de Ingeniería Mecánica de la Universidad de los Andes.

Ensayo de Flamabilidad. La prueba de flamabilidad se realizó bajo las condiciones especificadas por la norma ASTM D635.

4.5 PREPARACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO PEAD/ARCILLA MODIFICADA/PIGMENTADO

Según los resultados de caracterización del material compuesto PEAD/arcilla modificada, se encontró que el mejor porcentaje de mezcla fue al 3% de PEAD/arcilla modificada.

En la Tabla 3 se muestran las mezclas elaboradas para la preparación del material compuesto pigmentado. 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 ^[35] tratando de garantizar una suficiente humectación del pigmento sobre el polímero.

Tanto el Polietileno de Alta Densidad (en forma de pellets), como los pigmentos (óxido de hierro y Masterbatch de color rojo) requeridos fueron secados previamente por dos horas a 120°C.

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 moldeo por compresión se realizó a presión de 50.000 psi con un tiempo de fusión de 10 minutos.

En la Figura 12 se observa el esquema de la secuencia de operaciones empleadas para la elaboración del material compuesto PEAD/arcilla modificada/pigmento.

Tabla 3. Mezclas del material compuesto pigmentado

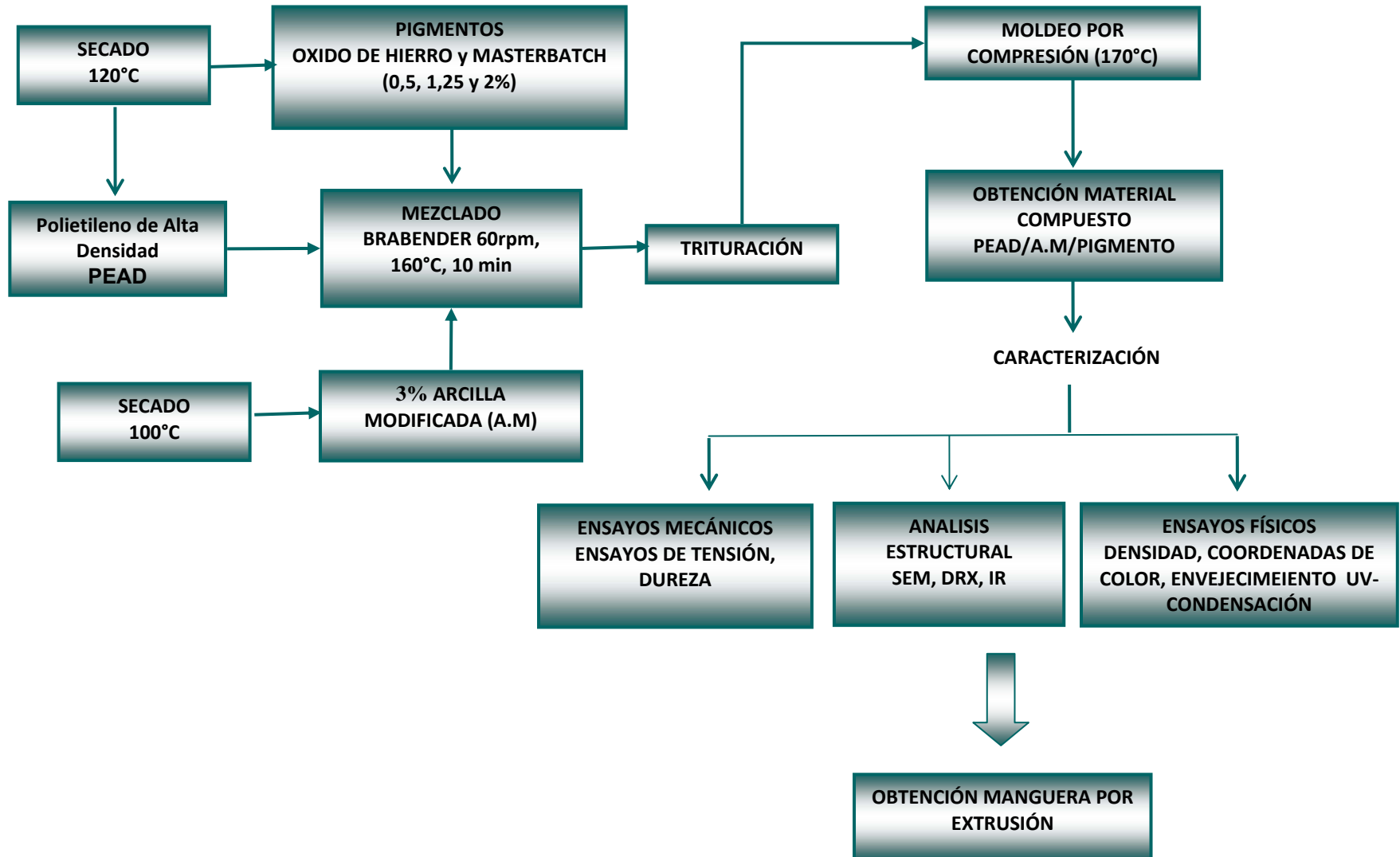
No. Muestra	Nombre	% Arcilla Modificada (AM)*	% Pigmento*
5	PEAD + Projo	-	0,5
6	PEAD + Projo	-	1,25
7	PEAD + Projo	-	2
8	PEAD + M	-	0,5
9	PEAD + M	-	1,25
10	PEAD + M	-	2
11	PEAD + A.M + Projo	3	0,5
12	PEAD + A.M + Projo	3	1,25
13	PEAD + A.M + Projo	3	2
14	PEAD + A.M + M	3	0,5
15	PEAD + A.M + M	3	1,25
16	PEAD + A.M + M	3	2

*Porcentajes en peso

4.6 ELABORACIÓN DE UN PRODUCTO PEAD/ARCILLA MODIFICADA/PIGMENTO

Como actividad complementaria y con el objeto de observar el comportamiento real de la mezcla de material compuesto pigmentado, se llevó a cabo la elaboración mediante extrusión de una manguera de 10 mm de diámetro en promedio. Para tal fin, se utilizó una extrusora de un solo tornillo de 90 cm de longitud, a una velocidad de 30 rpm. La temperatura de extrusión fue de 170°C.

Figura 12. Diagrama de flujo utilizado para la preparación del material compuesto pigmentado



5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA

En la Tabla 4 se presentan los resultados de los ensayos de caracterización de la arcilla empleada con un 96% de fracción arcillosa, clasificada mediante una malla Tyler No. 400, de abertura 38 μm .

Tabla 4. Resultado caracterización Arcilla bentonita natural

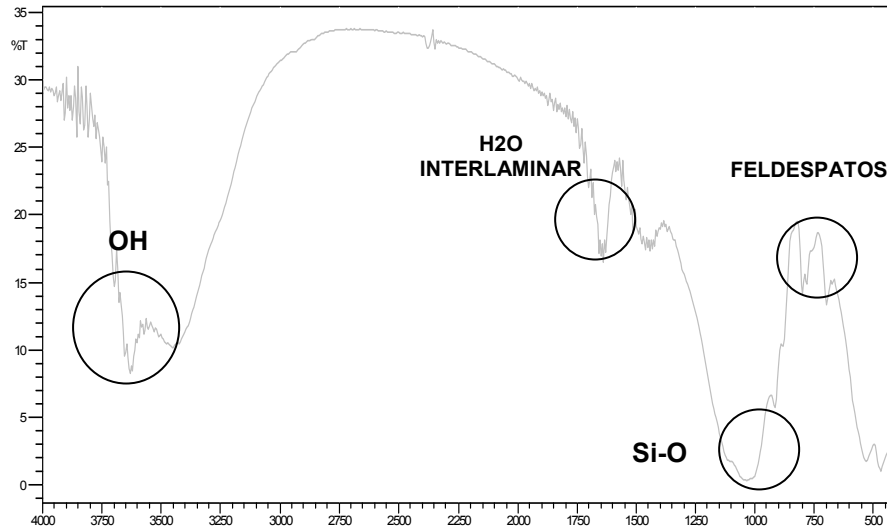
Humedad	4.03 (%)
Densidad Real	2.40 g/cm ³
Capacidad de intercambio catiónico (CIC)	60 (meq/100g)
Acidez	10.60
Análisis Químico (sobre muestra seca, % en peso)	
Pérdida por calcinación a 900°C	12.35
SiO ₂	47.80
Al ₂ O ₃	19.47
Fe ₂ O ₃	10.16
Na ₂ O	2.36
MgO	3.33
CaO	0.98
TiO ₂	1.01
K ₂ O	2.47

El resultado del análisis químico por Espectrofotometría de Absorción Atómica, mostró que corresponde a una bentonita sódica ideal ^[27] (2.87% Na₂O, %57.49 SiO₂, 20.27% Al₂O₃, 3.94% Fe₂O₃). El porcentaje de sodio es representativo de una arcilla bentonítica sódica, siendo uno de los

parámetros fundamentales para la selección de la arcilla como refuerzo. Los demás resultados de la caracterización (humedad, densidad real, CIC y acidez) también corresponden a los valores típicos de una arcilla bentonítica de alta pureza.

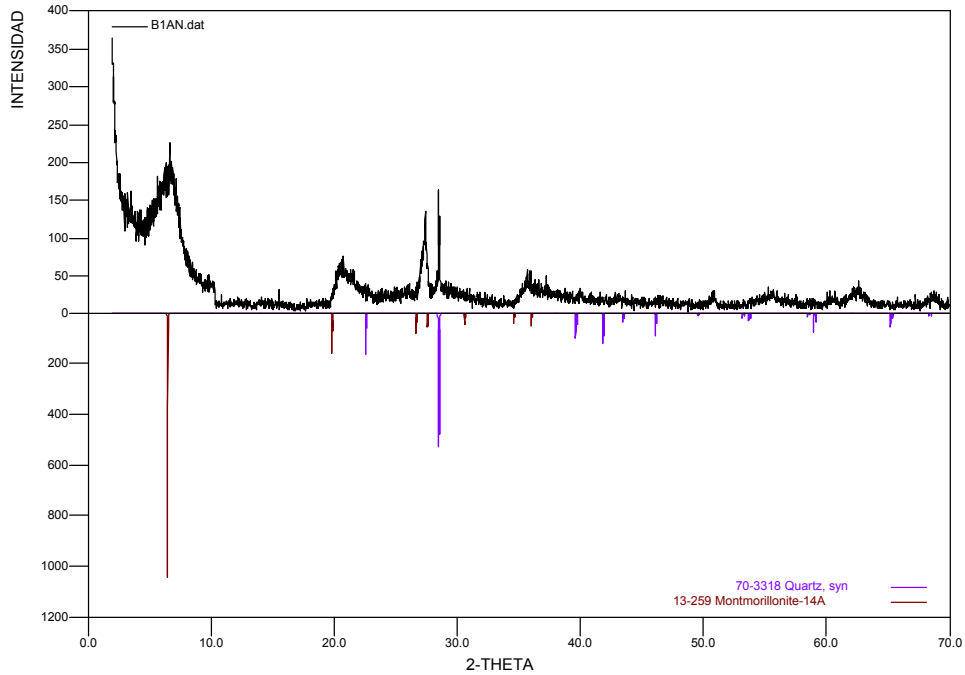
5.1.1 Espectroscopia de Infrarrojo. El espectro obtenido se presenta en la Figura 13. La muestra presenta una banda de absorción a 970 cm^{-1} debida a las tensiones de los grupos Si-O, y otra a 1650 cm^{-1} correspondiente a las deformaciones del agua interlamilar lo cual es característico de los minerales montmorilloníticos. Las bandas entre 3680 y 3550 representan los grupos OH en la estructura mineral. En 3500 y 4750 cm^{-1} se encuentran los grupos hidroxílicos y en 720 se observa la presencia de feldespatos, característicos de una arcilla montmorillonita.

Figura 13. Espectro IR de una arcilla bentonita natural



5.1.2 Difracción de Rayos X. El análisis por Difracción de Rayos X reportó la presencia de Montmorillonita como principal especie mineral y cuarzo como única impureza. El difractograma correspondiente a este análisis se muestra en la Figura 14.

Figura 14. Difractograma de arcilla bentonita natural



El análisis cuantitativo reportó que la arcilla empleada contiene 76.51% de montmorillonita, 15,14% cuarzo y 8.35 de amorfos, lo cual indica que es una arcilla apta para modificarla por su alto contenido de montmorillonita [2, 27].

5.1.3 Fluorescencia de Rayos X. El análisis químico por fluorescencia de Rayos X reportó los valores de concentración de los elementos presentes en la muestra de arcilla, los cuales son reportados en porcentaje en peso de su óxido correspondiente, como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Análisis químico por Fluorescencia de Rayos X.

Óxido	%peso
SiO2	61,23
Al2O3	21,231
Fe2O3	10,377

Óxido	%peso
K2O	0,824
Na2O	0,512
CuO	0,16

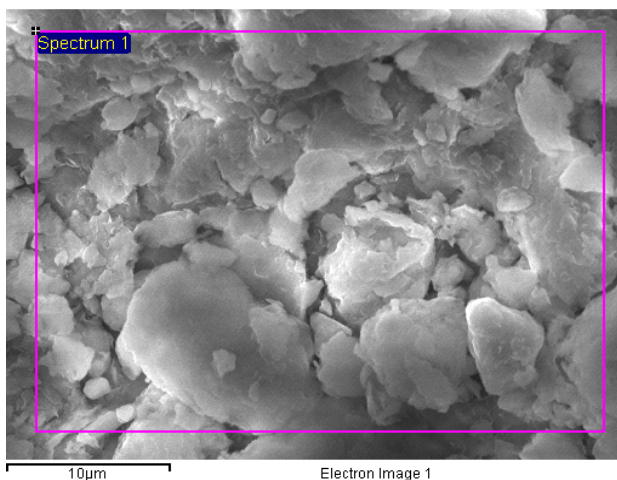
Óxido	%peso
MgO	2,012
SO3	1,25
TiO2	1,184
CaO	1,017

Óxido	%peso
MnO	0,13
ZnO	0,038
ZrO2	0,016
SrO	0,015

Según los resultados, se confirmó que la arcilla tiene relaciones composicionales semejantes a los de una arcilla montmorillonita, con presencia importante de Ca, Mg, Na y K en estructura.

5.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM - EDX). La configuración laminar típica de la arcilla natural fue observada mediante SEM- EDX, como se presenta en la Figura 15. En ella es evidente el tamaño de partícula alrededor de 10 μm o menos.

Figura 15. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM- EDX) de una arcilla bentonita natural



Element	Weight %	Weight %	Atomic %
C K	7.45	1.57	11.67
O K	54.72	1.05	64.36
Na K	1.41	0.15	1.15
Mg K	1.49	0.13	1.15
Al K	7.46	0.23	5.20
Si K	20.57	0.47	13.78
K K	0.48	0.08	0.23
Ca K	2.10	0.12	0.99
Fe K	4.32	0.24	1.46
Total	100.00		

Por otra parte, el EDX se llevó a cabo por análisis cuantitativo de los elementos presentes en la muestra de arcilla.

El análisis reportó en porcentaje en peso donde la sílice se encuentra en 20,57%, y el sodio 1.41%, valores muy representativos de una arcilla montmorillonita ideal.

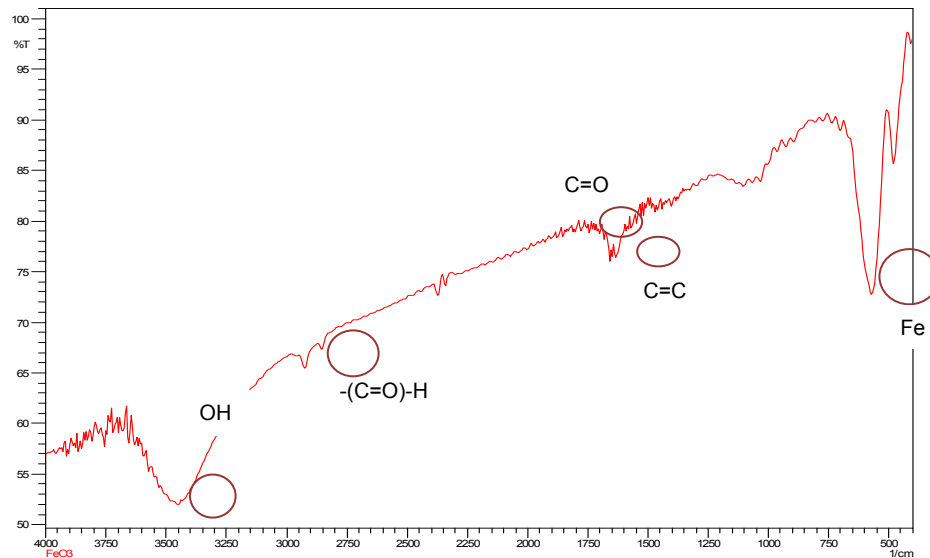
5.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS PIGMENTOS

5.2.1 Óxido de Hierro. De acuerdo con el análisis por Fluorescencia de Rayos X, el óxido de hierro empleado reportó la presencia de 96.43% de Fe_2O_3 y 1.29 % SiO_2 .

El espectro de Infrarrojo del óxido de hierro rojo se presenta en la Figura 16. Se observan dos bandas de absorción entre $3500 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ correspondientes a la tensión del grupo OH. Las bandas correspondientes a 1740 cm^{-1} pertenecientes al grupo cetónico y entre $2800-2850 \text{ cm}^{-1}$ al grupo aldehído, presentan variaciones irregulares las cuales son grupos absorbedores de radiación UV ^[25].

El grupo C=C presente entre 1600 y 1700 cm^{-1} sugiere la existencia de un alqueno. El grupo peroxo C-O, característico de los pigmentos rojos, tiene tendencia a desaparecer, sin embargo la presencia de estos grupos depende de diferentes factores, por lo que resulta difícil predecir la evolución de estos grupos. Las bandas de absorción entre $500-600$, corresponden a la absorción del hierro. ^[29]

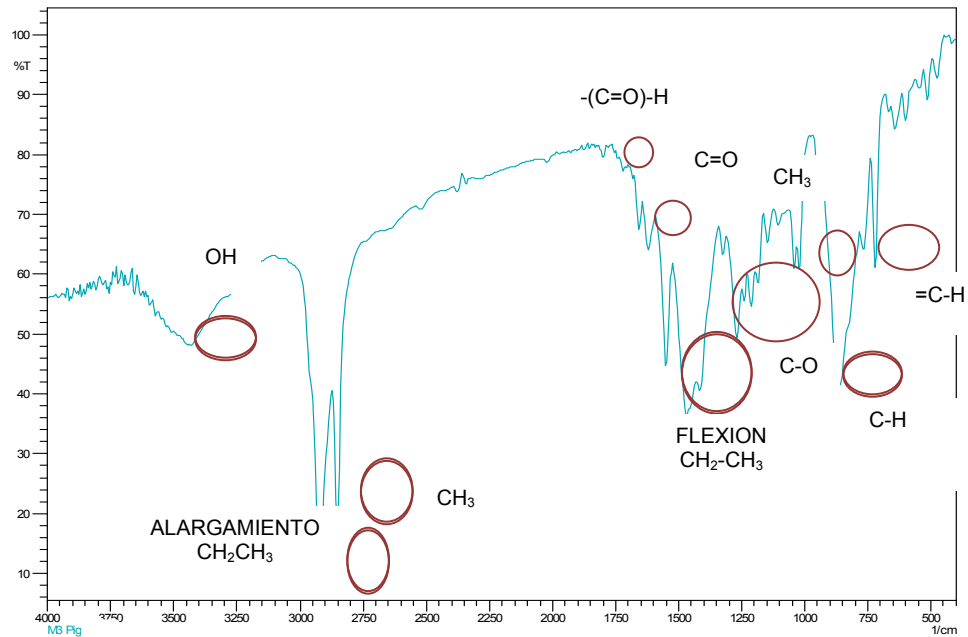
Figura 16. Espectroscopia de Infrarrojo del Oxido de Hierro



El espectro de Infrarrojo del concentrado de color (Masterbatch) se observa en la Figura 17. Se presentan bandas entre $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ como resultado de la presencia de grupos OH. Los valores obtenidos para las bandas $2800\text{-}2900$, 1000 cm^{-1} muestran diferentes flexiones del grupo metilo (CH_3). La evolución de las bandas correspondientes a los grupos aldehído (1750 cm^{-1}) y cetónico (1600 cm^{-1}) presentan variaciones irregulares como consecuencia de un mayor número de roturas de cadenas cercanas a los grupo carbonilo, los cuales son grupos absorbentes de radiación UV ^[25]. En bandas de 1200 cm^{-1} se observa la flexión del grupo C-O.

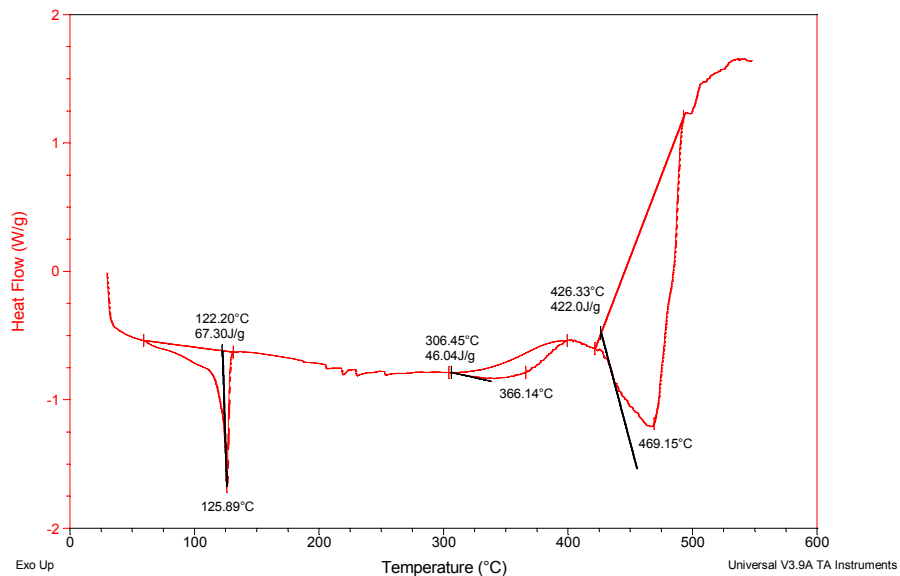
En la Figura 18 se presenta la gráfica de Calorimetría Diferencial de Barrido para el concentrado de color. Se observa que el punto de fusión se encuentra en $125,89^\circ\text{C}$ y la temperatura de transición vítrea a $122,20^\circ\text{C}$. Por otra parte, la degradación térmica se presenta a partir de los 350°C , lo cual indica que al adicionar el pigmento al polímero a la temperatura de proceso, el Masterbatch no se degradará

Figura 17. Espectroscopia de IR concentrado de color (Masterbatch)



5.2.2 Concentrado de color (Masterbatch). El concentrado de color rojo o Masterbatch se caracterizó mediante Espectroscopia de Infrarrojo y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Figura 18. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) del concentrado de color

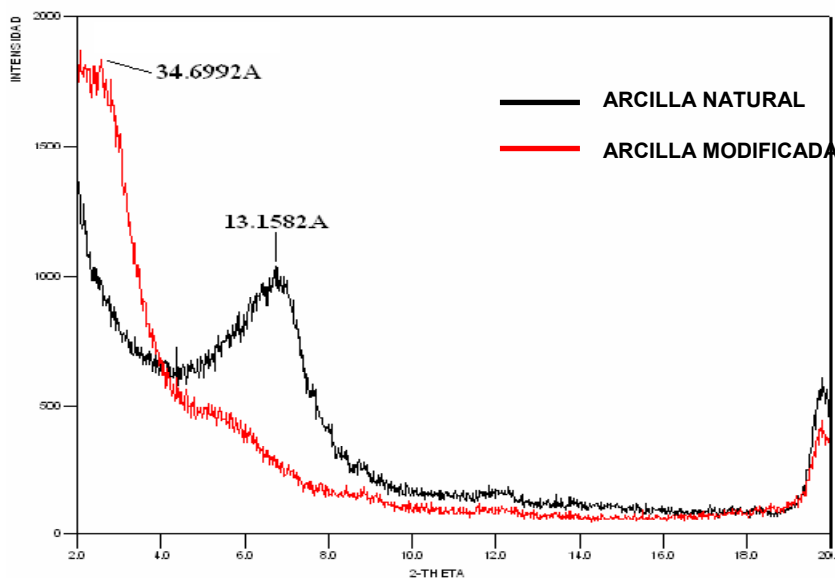


5.3 RESULTADOS DE LA MODIFICACIÓN ORGÁNICA DE LA ARCILLA

Los resultados del tratamiento de modificación con Hexadecilamina fueron evaluados midiendo el espaciamiento interlaminar mediante DRX y se presentan en la Figura 19.

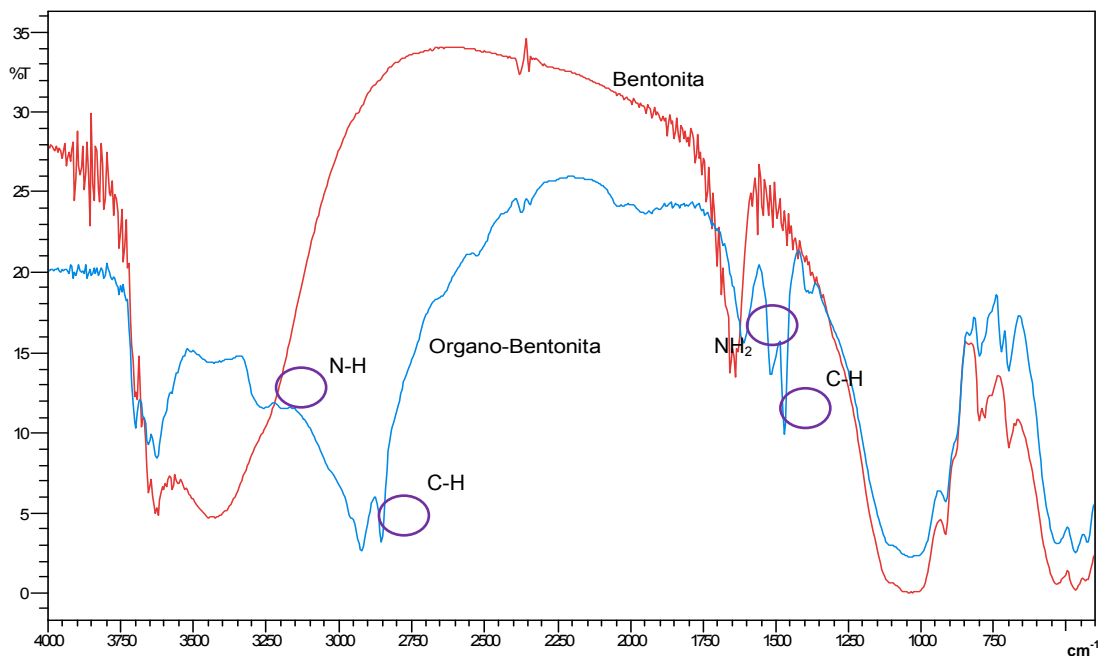
La arcilla bentonítica natural muestra un pico característico a $2\theta = 6.8$, correspondiente al espaciado interlaminar. El cual aplicando la ecuación de Bragg, $\lambda = 2d \text{Sen } \theta$, corresponde a un 13.1582 \AA . Como se observa la arcilla modificada posee un mayor espaciamiento laminar, indicando la posible exfoliación de las láminas en la estructura de la bentonita, con una separación interlaminar de 34.6992 \AA . Este resultado se logró empleando una solución modificadora de Hexadecilamina al 33%, y está de acuerdo con valores reportados con anterioridad para condiciones experimentales de modificación similares. [43, 44]

Figura 19. Difractograma de Rayos X de la bentonita natural y la bentonita modificada.



La Figura 20 muestra los espectros de infrarrojo de la arcilla bentonítica natural y de la organobentonita. La bentonita natural muestra dos bandas de absorción a 950 y 1050 cm^{-1} , características de una montmorillonita sódica. Agregando el modificante orgánico Hexadecilamina ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$), la organobentonita muestra nuevos picos a 2914 y 2847 cm^{-1} correspondientes a los enlaces C-H; entre 3300 y 3400 se observan bandas que representan los enlaces N-H, y a 1560 y 1639 cm^{-1} enlaces NH_2 , característicos de una sal de amonio.

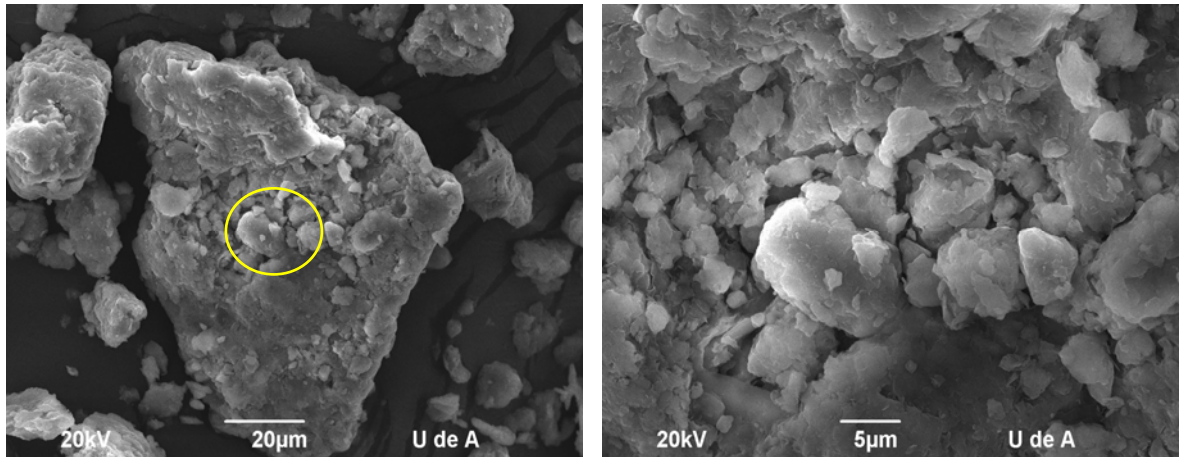
Figura 20. Espectroscopia de Infrarrojo de la bentonita y la organobentonita



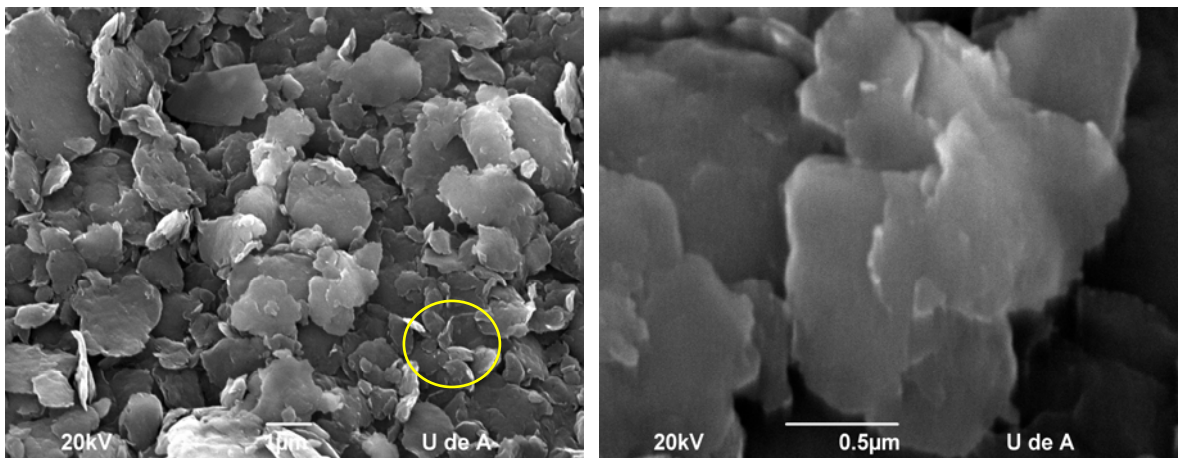
En la composición micrográfica de la Figura 21 (a) y (b) se muestran los resultados del análisis SEM-EDX para la arcilla natural y modificada respectivamente.

Figura 21. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) (a) arcilla natural y (b) arcilla modificada.

(a)



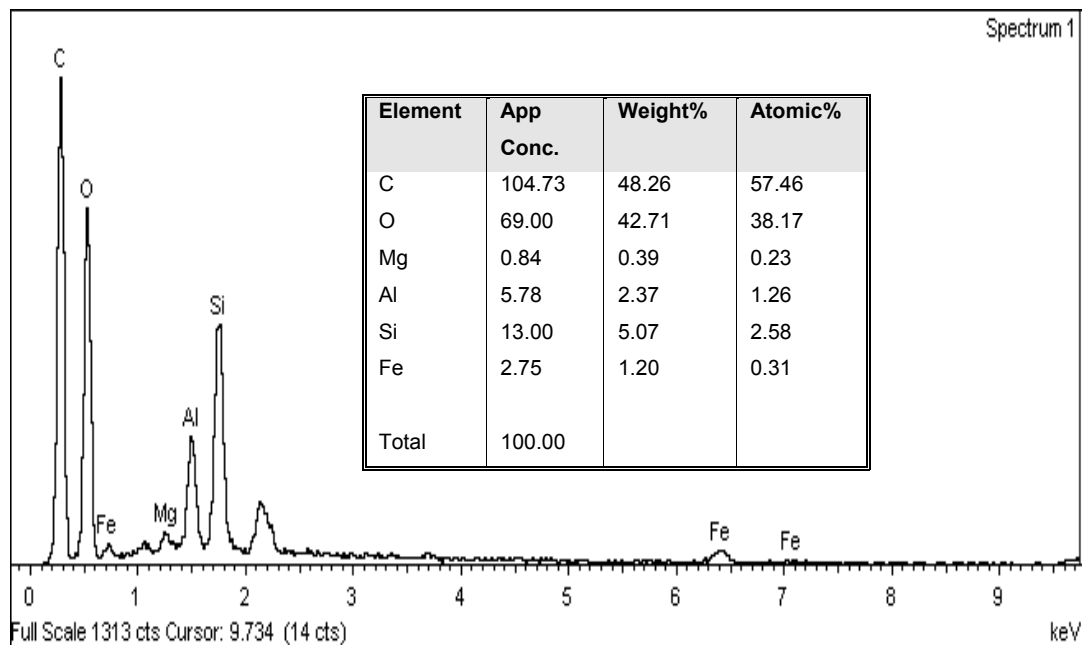
(b)



La Figura 21 (a) muestra la estructura en forma de láminas que caracteriza a una arcilla bentonita natural, apiladas conformando partículas únicas de hasta 10µm de diámetro. En la Figura 21 (b) se observa la arcilla modificada orgánicamente, con una estructura más abierta de las láminas, en forma incluso de hojuelas de hasta 0,5 µm de diámetro.

El análisis cuantitativo EDX de la organobentonita, ver Figura 22, mostró el porcentaje en peso y el porcentaje atómico de cada uno de los elementos presentes en la partícula, y el espectro correspondiente. Al comparar los porcentajes atómicos de los elementos presentes en la arcilla natural con la organobentonita, el carbono en esta última con relación a la primera, aumenta desde 7,45% a 48,26, seguramente como producto de la interacción del agente modificador orgánico y su integración a la arcilla, convirtiéndola en organofílica. El oxígeno se reduce de 54,72 a 42,71 debido al carácter probablemente hidrofóbico de la arcilla modificada. Es importante observar que el sodio desaparece en la organobentonita, seguramente debido al intercambio de iones orgánicos presentes en el agente modificador por iones sodio, intercambiables, presentes en la estructura de la arcilla. Este resultado es un indicativo de que el nivel de modificación logrado en la arcilla garantizaría una dispersión e integración efectiva de las partículas de arcilla en la matriz del polímero, siendo por tanto adecuado el proceso de modificación.

Figura 22. Análisis EDX arcilla orgánicamente modificada



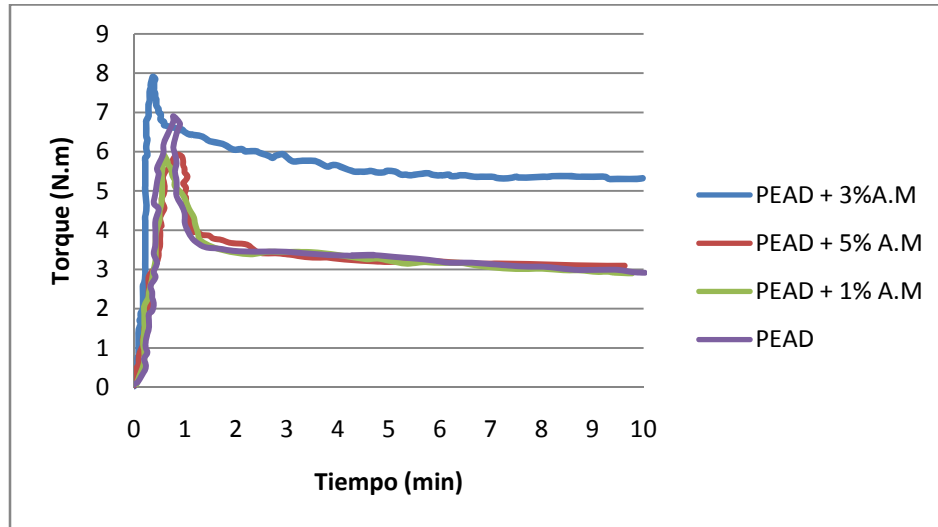
En un trabajo anterior ^[44], bajo las mismas condiciones experimentales similares, se llevó a cabo un estudio de modificación orgánica de una bentonita colombiana natural que posee capacidad de intercambio catiónico y contenido de sodio mayor a la que se utilizó en este trabajo. En ese trabajo, mediante el análisis TEM- EDX se pudo establecer la presencia de Carbono y Nitrógeno en la estructura de la arcilla modificada registrando porcentajes en peso de 78,15% y 0,46%, respectivamente. Esto se atribuyó a la interacción de la arcilla con la Hexadecilamina en el espacio interlaminar, produciendo el alojamiento de grupos orgánicos en su estructura durante la modificación, a través de un desplazamiento de iones Na⁺.

Habiéndose obtenido resultados similares en este trabajo, es posible afirmar que el procedimiento y la dosificación de reactivo modificador fueran los apropiados y que la modificación con Hexadecilamina produce el desplazamiento del ion sodio de la estructura de la arcilla.

5.4 PREPARACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO PEAD/ARCILLA MODIFICADA

En la Figura 23 se muestran algunas de las mediciones del torque que fue necesario aplicar durante la fusión y mezclado de los componentes del material compuesto. Se considera que en todos los casos, al alcanzar el equilibrio, las mezclas en presencia de refuerzo requirieron un torque mayor, comparado con el polímero original sin refuerzo. ^[18, 26]

Figura 23. Graficas de torque requerido durante la fusión y mezclado del material compuesto PEAD/arcilla modificada (AM)



Como se puede observar, la mezcla preparada a partir de PEAD + 3% AM requiere mayor torque de fusión, (8 N.m), que el polímero original (7 N.m) y las mezclas de PEAD con 1 y 5% AM, 6 N.m respectivamente. Se observa que el tiempo transcurrido de mezclado se mantiene constante, lográndose obtener el torque de equilibrio luego de alcanzar un estado estable. La curva de torque, no indicó para ninguna mezcla la descomposición del compuesto. En el Anexo E, se presenta la curva típica de reómetro de torque.

Este comportamiento puede atribuirse a la presencia del refuerzo ya que aumenta la viscosidad de fundido y por tanto su peso molecular; con los otros porcentajes (1 y 5%) el material compuesto presenta menor torque inicial. Se ha demostrado ^[6] que un indicador simple del grado de la exfoliación de la arcilla dentro del polietileno es el aumento del esfuerzo de torsión en estado estacionario registrado durante el mezclado en fundido. De acuerdo con estos resultados, es evidente que la fusión y mezclado del polímero con el refuerzo de organoarcilla origina un compuesto exfoliado y de gran

viscosidad. La estructura de los compuestos, así como su morfología, se analizó a la luz de los ensayos físicos que se presentan más adelante es este capítulo.

5.5 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO

5.5.1 propiedades Mecánicas. Los resultados de los ensayos de tensión del material compuesto y del PEAD sin refuerzo se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Ensayo de tensión del material compuesto PEAD/arcilla modificada.

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

Con base en los resultados de la tabla anterior, se observa que en todos los casos, la arcilla modificada produce una disminución en el esfuerzo máximo y en el de ruptura, comparados con el polímero original, siendo el material con 3% de arcilla modificada el de valor más cercano a la resina original. El porcentaje de elongación a la fluencia se mantiene prácticamente constante pero la elongación a la ruptura disminuye drásticamente debido a la presencia de refuerzos. Se puede observar que cuando se utilizan niveles del 5% de arcilla modificada los esfuerzos (ruptura y máximo) y los porcentajes

de elongación (fluencia y ruptura) disminuyen drásticamente, indicando la fragilización del polímero a medida que aumenta el porcentaje de refuerzo.

La densidad y dureza del material compuesto de PEAD/organobentonita se presentan en la Tabla 7. Se observa solo un pequeño aumento en la densidad al adicionar partículas de refuerzo de igual manera, la dureza del material polimérico no se ve afectada por la adición de las partículas de refuerzo de arcilla.

Tabla 7. Densidad y Dureza del material compuesto PEAD/arcilla modificada

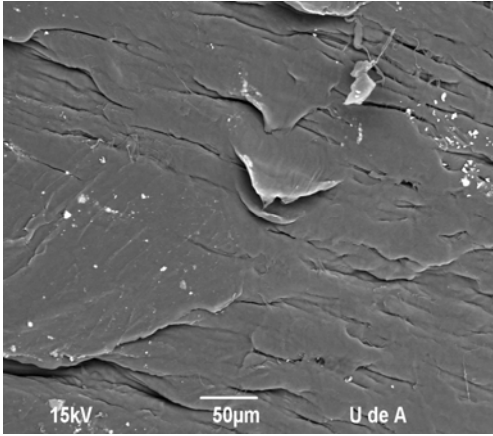
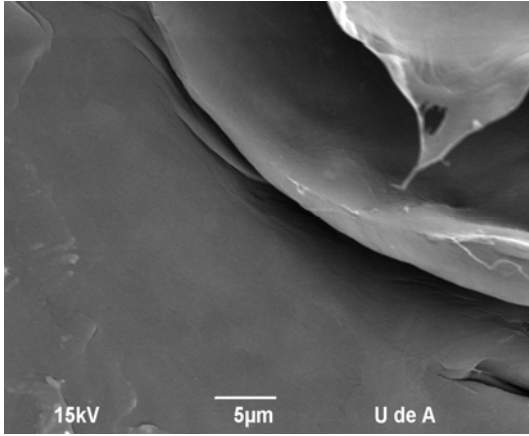
MUESTRA	DENSIDAD (g/cm ³)	DUREZA (SHORE D)
PEAD	0,96	58,5
PEAD + 1% A.M	0,98	57,0
PEAD + 3% A.M	0,98	57,5
PEAD + 5% A.M	0,99	55,5

Con base en los resultados anteriores se seleccionó la mezcla de PEAD + 3% am. Para la preparación del material compuesto pigmentado con cantidades variables de pigmentos (0,5, 1,25 y 2%). Cuyas propiedades mecánicas son diferentes, como se explicará posteriormente.

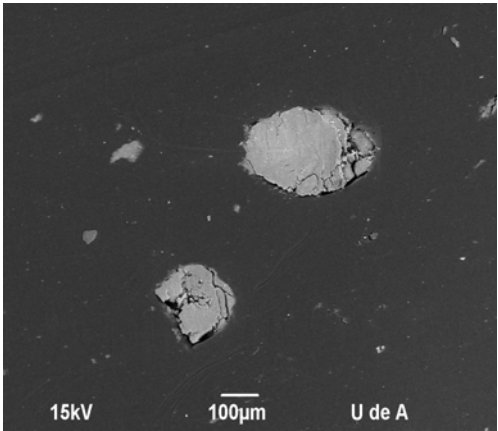
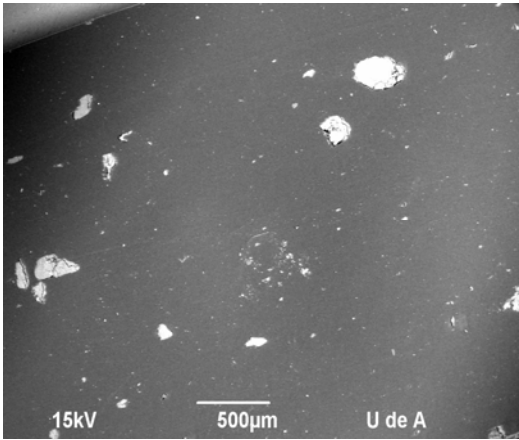
5.5.2 Evaluación del material compuesto PEAD/arcilla modificada mediante Microscopía Electrónica de barrido (SEM). En la Figura 24 se observan micrografías del PEAD y material compuesto PEAD/arcilla modificada (A.M). En las micrografías correspondientes al material compuesto se observa la dispersión homogénea de las partículas de organoarcilla en el polímero, así como la posible exfoliación de la arcilla y la intercalación del polímero en las láminas de la organoarcilla.

Figura 24. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) (a) PEAD, (b) y (c) material compuesto PEAD/ 3% A.M

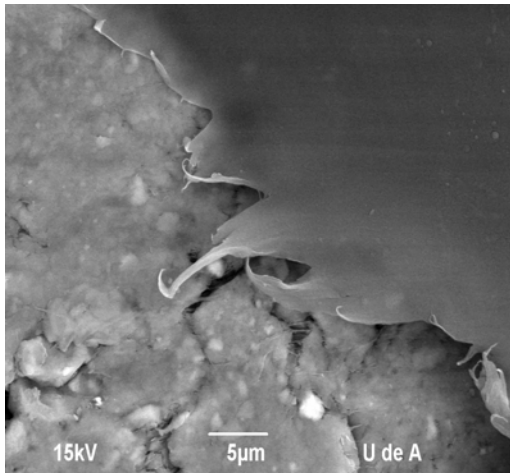
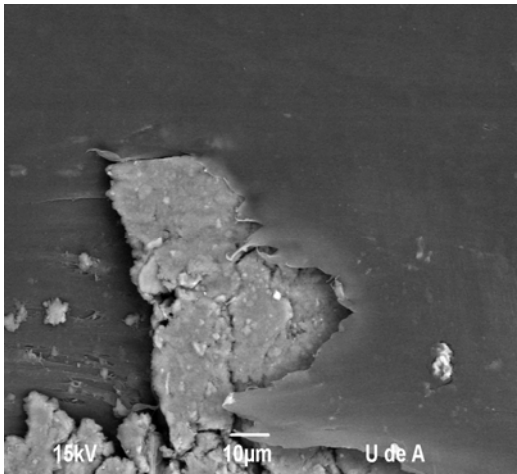
(a)

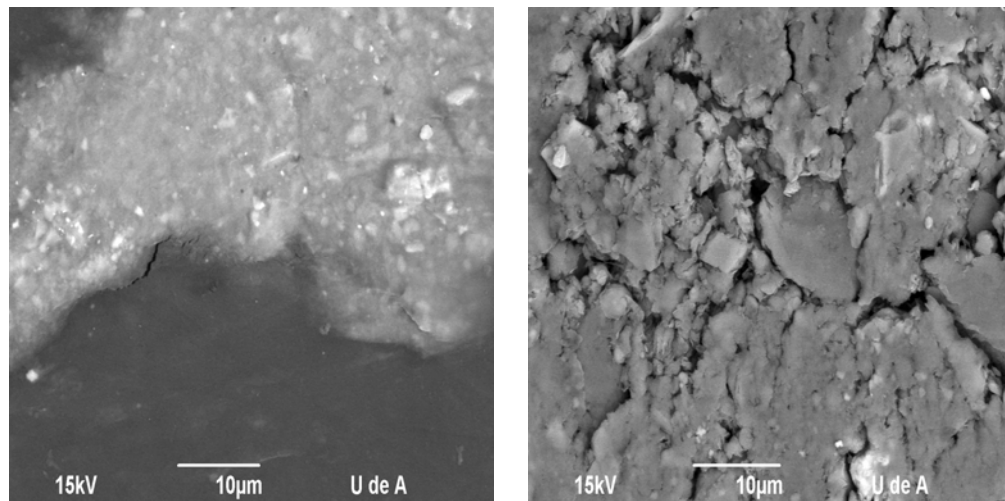


(b)



(c)





Se logró obtener una dispersión homogénea de las partículas de pigmento en presencia simultánea de refuerzo de arcilla en el polietileno de alta densidad.

El análisis químico por EDX (ver Tabla 8) permitió establecer la presencia de 88,57 % peso atómico de carbono, 0,69% aluminio y 0,74% sílice, como producto del tratamiento orgánico del refuerzo. Probablemente, la cantidad de carbono presente en el material compuesto proviene del polímero y el refuerzo al 31,11% y 57,46% respectivamente.

Tabla 8. Análisis EDX material compuesto

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	117.49	1.5327	84.22	0.66	88.57
O K	5.49	0.4760	12.66	0.67	10.00
Al K	1.36	1.0079	1.48	0.10	0.69
Si K	1.49	1.0002	1.64	0.11	0.74
Totals			100.00		

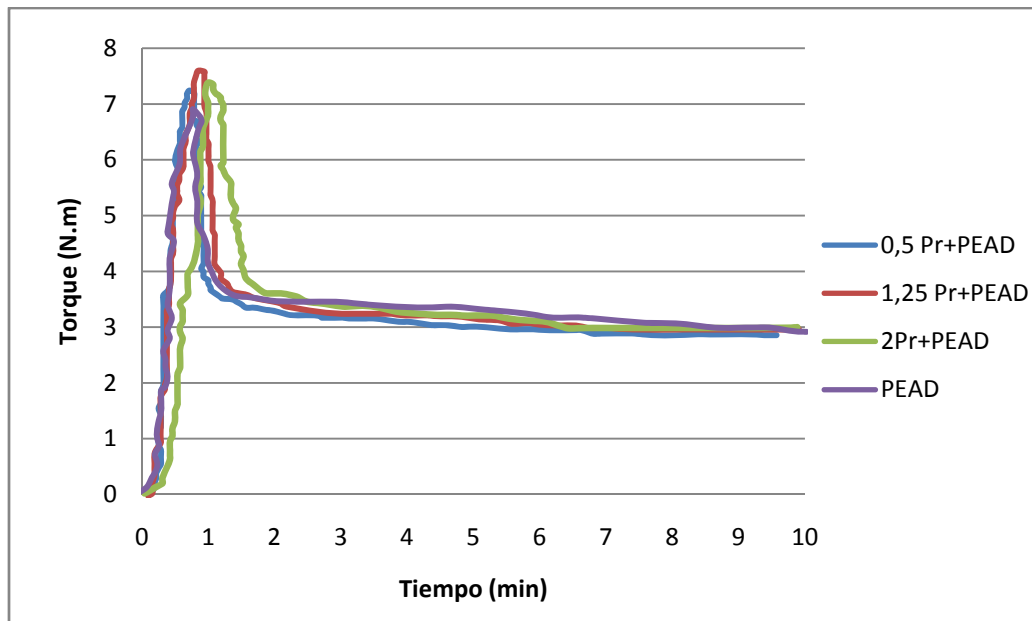
5.6 PREPARACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO PEAD/ARCILLA MODIFICADA PIGMENTADO

Siguiendo el mismo procedimiento para la elaboración del material compuesto, se obtuvieron las graficas de torque durante el proceso de mezclado.

Las Figuras 25 y 26, muestran las mediciones del torque necesario para la elaboración de mezclas del material compuesto en presencia simultánea de organobentonita y cantidades variables de pigmentos.

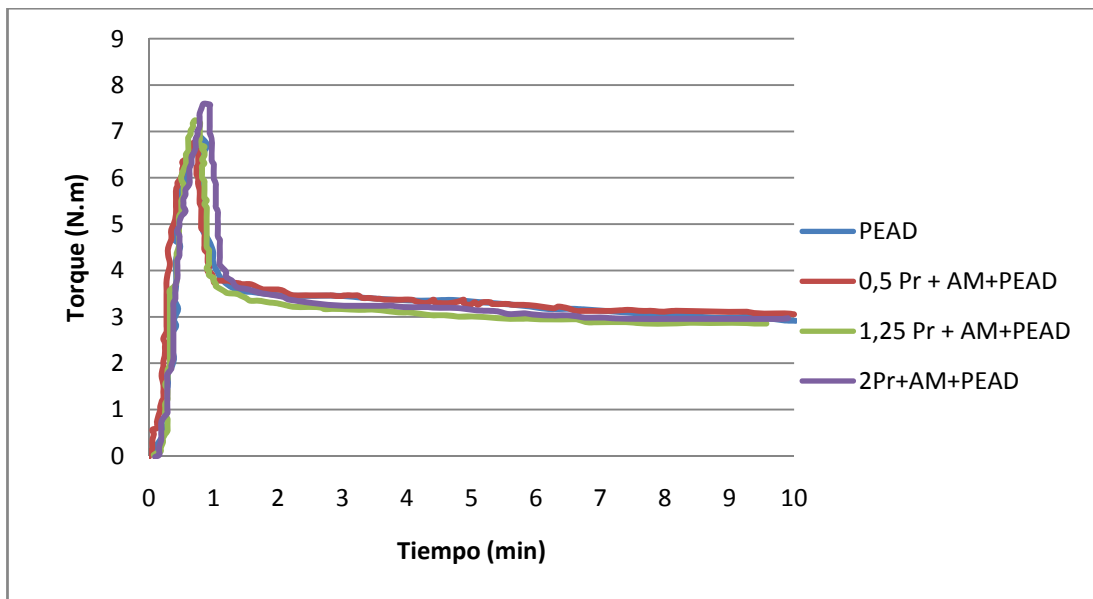
Figura 25. Graficas de torque requerido durante la fusión y mezclado del material (a) PEAD + Óxido de Hierro, (b) PEAD/Arcilla modificada pigmentado con Óxido de Hierro

(a)



Se pudo observar que en presencia de pigmento, el material PEAD pigmentado requiere de un torque mayor comparado con el PEAD sin pigmentar. En el caso de las mezclas con pigmento óxido de hierro, con concentraciones de 1,25 y 2% se requirió un torque 7,5 N.m, mientras que para una mezcla con 0,5% el torque fue de 7 N.m, valor muy cercano al polietileno sin pigmentar.

(b)

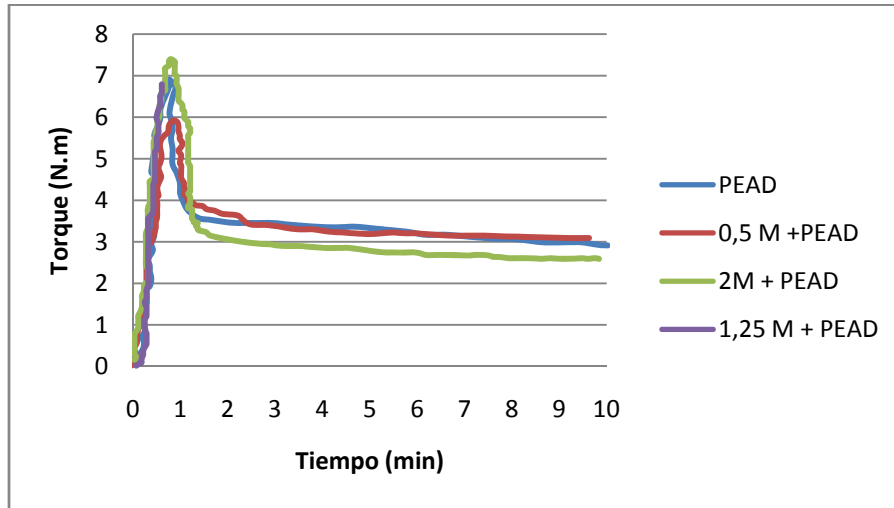


La Figura 25 b, muestra la medición del torque para las diferentes mezclas del material compuesto pigmentado en presencia simultánea de refuerzo. El mayor torque (7,5 N.m) lo requirió la mezcla del material compuesto con 2% de óxido de hierro. Para concentraciones de 0,5 y 1,25% el torque fue de 7 N.m, valor muy similar al PEAD sin refuerzo.

Los valores de torque no sufrieron cambios significativos en el material compuesto pigmentado, en presencia simultánea de refuerzo de arcilla modificada y pigmento.

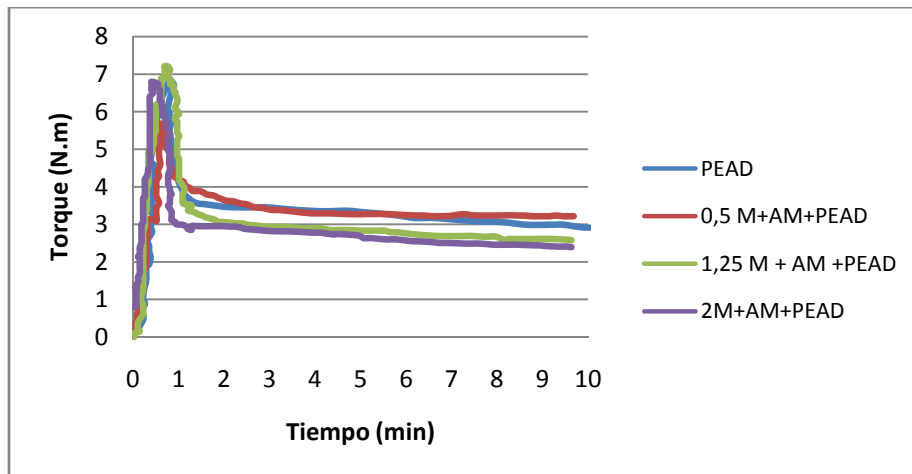
Figura 26. Graficas de torque requerido durante la fusión y mezclado del material (a) PEAD + Concentrado de color rojo (b) PEAD/arcilla modificada (AM)/pigmentado (Concentrado de color rojo (Masterbatch))

(a)



En la Figura 26 (a), la mezcla preparada a partir de 2% Masterbatch +PEAD requiere de un torque (7,3 N.m), mayor que el polímero original (7 N.m). Se presentó una disminución en el torque para las mezclas de PEAD con 1,25% (6,8 N.m) y 0,5%M (6 N.m). La adición de color en forma de Masterbatch, con concentraciones menores, conduce a una disminución en el torque.

(b)



En la Figura 26 (b) se observa las graficas de torque correspondientes al material compuesto pigmentado con Masterbatch. Como se puede observar, el mayor torque 7,1 N.m, lo presentó la mezcla de material compuesto al 1,25% M. La adición de pigmento en menor cantidad en presencia simultánea de arcilla modificada produce una disminución en el torque.

5.7 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO PEAD/ARCILLA MODIFICADA PIGMENTADO

5.7.1 Ensayos Mecánicos. Los resultados de las propiedades mecánicas en tensión del material compuesto se muestran en las Tablas 9 y 10. Los resultados se presentan en función de los pigmentos utilizados: Óxido de Hierro y Masterbatch, ambos de coloración roja.

Tabla 9. Resultados de los ensayos mecánicos del material compuesto PEAD/Arcilla modificada pigmentado con Óxido de Hierro rojo

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

Como se puede observar en la Tabla 9, el material polimérico pigmentado con diferentes concentraciones de óxido de hierro, presenta propiedades mecánicas uniformes en esfuerzo máximo y elongación a la fluencia, lo cual indica que el pigmento no afecta notoriamente las propiedades de tensión del material. Asimismo en presencia simultánea de refuerzo, las propiedades de tensión del material pigmentado no se ven afectadas por la presencia de arcilla, indicando una alta compatibilidad del pigmento y el refuerzo en la matriz del polímero.

Al comparar el material compuesto con el polímero original (PEAD) se logró un incremento en el porcentaje de elongación a la ruptura desde 415,61 hasta 1200%. Sin embargo, la ganancia de alguna propiedad debido a la presencia de refuerzos puede ser contrarrestada por la disminución en otras, y en este caso se observa una disminución de 23 Mpa a 16,27 Mpa en el esfuerzo a la ruptura.

De acuerdo con el comportamiento mecánico, 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.

Con base en las gráficas de torque (Figuras 25 y 26), y comparando los resultados obtenidos en el ensayo de tensión, el material compuesto pigmentado al 2% de óxido de hierro es la mejor mezcla para este tipo de pigmento, bajo las condiciones de mezclado utilizadas en este trabajo.

Ahora en la Tabla 10 se presentan los resultados de tensión para el material compuesto que se elaboró con concentrado de color Masterbatch rojo como pigmento.

Tabla 10. Resultados de los ensayos mecánicos del material compuesto PEAD/Arcilla modificada pigmentado con Masterbatch 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

En este caso se presenta un aumento significativo en el esfuerzo máximo del material cuando se emplean mezclas de pigmento-polímero, lo mismo que, aunque en menor medida con el material compuesto/arcilla modificada pigmentado. Cuando el polímero se encuentra pigmentado, se obtienen valores promedio de esfuerzo de 37 Mpa, mientras que en presencia simultánea de refuerzo y pigmento en el material, los valores se reducen a 27 – 28 Mpa. Aunque estos valores son superiores a los del material base y del material compuesto no pigmentado que se presentan en la Tabla 6. Estas diferencias podrían estar relacionadas con la afinidad química adicional promovida por la organoarcilla, así como la forma en que las partículas de la arcilla se encuentran dispersas en la matriz del polímero. También se podría atribuir al tamaño de partícula del Masterbatch, que tiene una presentación comercial en forma de pellets, al grado de dispersión en la matriz polimérica, así como a la posible interacción del refuerzo y el pigmento en el polímero. El esfuerzo a la ruptura disminuye con la adición de arcilla, mientras que la

elongación a la ruptura aumenta reflejando una disminución en la fragilización del polímero por la presencia del silicato.

De acuerdo con lo anterior, según los resultados de las Tablas 6, 8,9, la adición de arcilla modificada al polímero conduce a una disminución importante de la capacidad de deformación plástica (elongación a la ruptura) del material. Sin embargo, cuando la arcilla modificada se agrega al material en presencia de pigmento Masterbatch, este efecto no se presenta, llegando incluso a aumentar el porcentaje de deformación del material.

La mejor mezcla para trabajar con el pigmento de Masterbatch en la elaboración de material compuesto es de 1,25% Masterbatch; este resultado se escoge con base en los resultados de torque y ensayos de tensión, específicamente esfuerzo máximo, esfuerzo de ruptura y elongación.

5.7.2 Prueba de Flamabilidad. En la Tabla 11 se presentan los valores de la velocidad de llama (mm/min) para las diferentes mezclas de material compuesto.

Tabla 11. Cálculo de velocidad de llama (mm/min)

Nombre	Velocidad de llama (mm/min)
PEAD	59,0
PEAD +1AM	57,0
PEAD + 3 AM	56,0
PEAD + 5 AM	54,0
PEAD +0,5 Projo	58,5
PEAD + 1,25Projo	57,0
PEAD + 2Projo	59,5
PEAD +0,5 M	54,3

Nombre	Velocidad de llama (mm/min)
PEAD + 1,25M	53,8
PEAD + 2M	56,4
PEAD + A.M +0,5 Projo	57,5
PEAD + A.M + 1,25Projo	57,0
PEAD + A.M + 2Projo	56,3
PEAD + A.M +0,5 M	51,5
PEAD + A.M + 1,25M	52,0
PEAD + A.M + 2M	54,0

El valor de velocidad de llama para el PEAD sin refuerzo fue de 59 mm/min. Al adicionar cantidades variables de organoarcilla la velocidad de llama disminuye, tal como se observa en la mezcla al 5% de refuerzo la velocidad fue de 54mm/min.

Cuando se adicionan cargas de pigmentos en polímeros, se observa que la disminución en la velocidad de llama depende del tipo de pigmento que se utilice, así como de la presencia de organoarcilla en la matriz del polímero. Cuando se utiliza 2% de óxido de hierro, la velocidad de llama del material compuesto se reduce de 59,5 a 56,25 mm/min, seguramente como consecuencia de la presencia del refuerzo de organoarcilla que disminuye el paso de oxígeno a través del polímero. Así mismo, al utilizar 0,5% de Masterbatch, la velocidad disminuye de 54,25 mm/min en el polímero solo pigmentado hasta 51,5 mm/min en el material compuesto. En ambos casos se comprobó que al adicionar organoarcilla al polímero, por su naturaleza organofílica e hidrofóbica, sus láminas ampliadas forman pequeñas barreras que impiden el paso del oxígeno y a su vez disminuye el tiempo de encendido del material. En el Anexo I, se muestra un reporte fotográfico de la prueba de llama realizada al material compuesto.

5.7.3 Propiedades Mecánicas después de Envejecimiento. Una vez el material es envejecido a condiciones experimentales de temperatura y humedad, se llevaron a cabo los ensayos de tensión para observar los posibles cambios en las propiedades mecánicas. A continuación se presentan esos resultados.

En las Tablas 12 y 13 se reportan los resultados de los ensayos de tensión para el material compuesto pigmentado con óxido de hierro (Projo) y Masterbatch (M) después de 120 horas de envejecido.

Tabla 12. Resultados de los ensayos mecánicos del material compuesto pigmentado con óxido de hierro rojo después envejecido

Mezcla	Esfuerzo Máximo (MPa)	Elongación a la fluencia (%)	Esfuerzo a la Ruptura (MPa)	Elongación a la ruptura (%)
PEAD + 0.5 Projo	26,30	19,16	15,59	644,98
PEAD + 1.25 Projo	26,76	19,20	15,88	644,50
PEAD + 2 Projo	26,84	16,44	16,38	645
PEAD + 3% am+ 0.5 Projo	26,02	17,33	15,10	643,29
PEAD + 3% am + 1.25 Projo	26,72	18,76	15,17	644,58
PEAD + 3% am + 2Projo	26,49	17,69	15,29	661,20

Los resultados obtenidos (Tabla 11) muestran que no existen variaciones significativas en el esfuerzo máximo y de ruptura, así como en la elongación a la fluencia y ruptura cuando se utiliza óxido de hierro como pigmento. Al comparar estos valores con el ensayo antes de someterlo a envejecimiento (ver Tabla 8), se observó que el material polimérico pigmentado no tiene un cambio apreciable en sus propiedades mecánicas por la presencia de

refuerzo. Esto indica que la adición de refuerzos organofílicos en presencia simultánea de pigmentos no interfiere en las propiedades mecánicas (ensayo de tensión) del material compuesto. Así mismo, se observó que el óxido de hierro como pigmento contrarresta en gran parte la fotodecoloración del material por envejecimiento.

Tabla 13. Resultados de los ensayos mecánicos del material compuesto pigmentado con Masterbatch rojo después de envejecido

Mezcla	Esfuerzo Máximo (MPa)	Elongación a la fluencia (%)	Esfuerzo a la Ruptura (MPa)	Elongación a la ruptura (%)
PEAD + 0.5 Mast	25,96	18,11	14,71	661,10
PEAD + 1.25 Mast	24,31	18,86	14,93	654,27
PEAD + 2 Mast	26,01	19,27	15,09	645,10
PEAD + 3% am+ 0.5 Mast	26,30	19,16	15,03	644,98
PEAD + 3% am + 1.25 Mast	24,95	18,86	15,28	664,60
PEAD + 3% am + 2 Mast	25,12	20,45	14,42	644,60

En el caso del material pigmentado con Masterbatch, se observó una disminución considerable en los valores de esfuerzo máximo (desde 37,86 hasta 26,01 Mpa), y de ruptura (21,52 a 15,09). Asimismo disminuyen la elongación a la fluencia y la elongación a la ruptura desde 832,47 hasta 661,10% y respectivamente en presencia de cantidades variables de pigmento en el polímero (ver Tabla 12). Esto indica que al utilizar aditivos de concentrado de color en polímeros se produce una fragilización en el material, facilitando además la fotodecoloración del mismo. Por otra parte, cuando el material compuesto se encuentra en presencia simultánea de refuerzo y Masterbatch no ocurren variaciones significativas en sus

propiedades. Sin embargo, la elongación a la ruptura disminuye de 845,28 hasta valores entre 644 y 664 %. Estas diferencias están relacionadas con la afinidad del pigmento y la organoarcilla, así como la dispersión del pigmento en la matriz polimérica.

En la Tabla 14 se observan los resultados del ensayo de tensión después de envejecido del material compuesto (sin pigmento) comparados con las propiedades del material polimérico base (PEAD).

Tabla 14. Resultados de los ensayos mecánicos del material compuesto (sin pigmento) y PEAD después de envejecido

Mezcla	Esfuerzo Máximo (MPa)	Elongación a la fluencia (%)	Esfuerzo a la Ruptura (MPa)	Elongación a la ruptura (%)
PEAD	27,11	17,63	15,59	1071,73
PEAD + 3%A.M	23,44	13,64	23,44	13,60

Como se puede observar, el aumento en el esfuerzo a la ruptura aumenta con la adición de 3% de arcilla modificada, pero la elongación a la ruptura sufre una gran disminución, tal que la ruptura y el punto de fluencia son coincidentes.

Lo anterior indica que desde el punto de vista del comportamiento plástico del material, el uso de pigmentos simultáneamente con arcilla modificada resulta positivo ya que aumenta su resistencia y mantiene un cierto nivel de capacidad de deformación.

5.7.4 Coordenadas de color. Mediante la técnica de escalas de color uniforme ^[24, 37] se utilizaron los sistemas de coordenadas alternativas, CIE 1976 (L*a*b*) o CIELAB y la CIELH (L*C*h°) para determinar numéricamente

las coordenadas de color. En el Anexo G se reporta el diagrama de graficación de color y la metodología para calcular numéricamente la escala de color.

Para el espacio de color CIELAB, la L^* define la claridad, A^* denota el valor rojo/verde y B^* el valor amarillo/azul, mientras que para CIELH ($L^*C^*h^\circ$) la L^* define la claridad, C^* especifica el croma y la h° denota el ángulo en una medición polar [24].

En la Tabla 15 se reportan las mediciones de color correspondientes al PEAD y el material compuesto PEAD/arcilla modificada. Se tiene que para el PEAD la diferencia total de color (ΔE^*ab) fue de 56,52, mientras que para el material compuesto fue de 1,994. En el plano ΔL^* una diferencia significativa de medición de 33,44 indica que la muestra de PEAD es más clara que la del material compuesto ya que el valor es de ΔL^* 1,76, mostrando la opacidad del material debido a la presencia del silicato.

Tabla 15. Mediciones de color correspondientes al PEAD y el material compuesto PEAD/arcilla modificada

Muestra	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*ab	ΔC^*ab	$\Delta h^\circ ab$
PEAD	33,44	-37,15	-26,39	56,52	3,6929	0,4332
3% AM + PEAD	1,76	-0,685	-0,635	1,994	-0,729	0,0812

De la misma manera, el valor de ΔC^* en el PEAD es 3,69 usando CIELCH, mientras que en el material compuesto fue de -0,729. Según estos valores, la

muestra de material compuesto es menos cromática, es decir, más opaca, debido a la presencia del refuerzo.

En la tabla 16 se reportan los resultados de medición de color del material compuesto cuando se adiciona como pigmento óxido de hierro. Al igual que antes, cuando se adiciona el refuerzo en el material pigmentado, las coordenadas de color aumentan en comparación a la resina de PEAD en presencia de pigmento.

Tabla 16. Mediciones de color correspondientes al material compuesto PEAD/arcilla modificada pigmentado con Óxido de Hierro.

Muestra	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*_{ab}	ΔC^*_{ab}	Δh°_{ab}
0,5Pr+PEAD	-0,35	0,85	1,175	1,49	1,41	0,007
1,25Pr+PEAD	-0,36	-0,17	-0,55	0,68	-0,48	-0,00
2Pr+PEAD	-0,03	0,65	0,77	1,012	0,99	0,00
0,5Pr+AM+PEAD	0,13	0,78	0,45	0,90	0,89	-0,14
1,25Pr+AM+PEAD	0,04	0,63	0,55	0,83	0,83	-0,12
2Pr+AM+PEAD	0,08	0,3	-0,23	0,42	0,04	-0,14

El total de color (ΔE^*_{ab}) en el material compuesto pigmentado con óxido de hierro disminuye a medida que aumenta la concentración de pigmento en el material, mientras que el ΔL^* confiere un aumento manteniendo la opacidad, El valor del matiz (Δh°_{ab}) disminuye en el material compuesto

pigmentado cuando aumenta la concentración de pigmento dando un matiz más rojo que el material polimérico pigmentado sin refuerzo.

En la Tabla 17, se presentan las mediciones de color para el material compuesto PEAD/arcilla modificada pigmentado con concentrado de color (Masterbatch), la diferencia total de color (ΔE^*ab) aumenta significativamente de 1,42 a 2,28 en el material compuesto a medida que aumenta la concentración del pigmento, este aumento aunque no es muy significativo, también se observa en el material polimérico pigmentado sin refuerzo.

En la Figura 27 se presentan fotografías del material compuesto con y sin pigmento.

Figura 27. Fotografías del material compuesto con y sin pigmento.(a) PEAD, (b) Material compuesto sin pigmento, (C) material compuesto con oxido de hierro, (d) material compuesto con Masterbatch



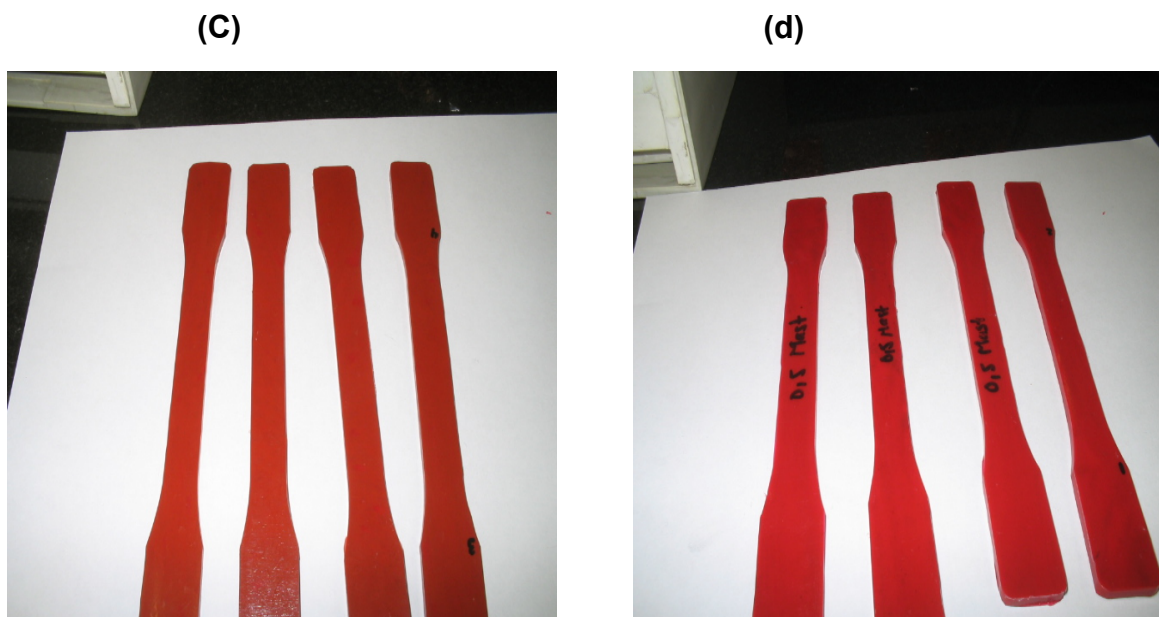


Tabla 17. Mediciones de color correspondientes al material compuesto PEAD/arcilla modificada pigmentado con concentrado de color (Masterbatch).

Muestra	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*_{ab}	ΔC^*_{ab}	Δh°_{ab}
0,5M+PEAD	0,765	1,1	0,65	1,489	1,2744	-0,465
1,25M+PEAD	0,005	0,155	0,965	0,977	0,6466	-0,409
2M+PEAD	0,605	1,375	0,7	1,657	1,531	-0,407
0,5M+AM+PEAD	0,525	0,925	0,95	1,426	1,2809	-0,405
1,25M+AM+PEAD	0,963	1,925	1,025	2,384	2,176	-0,393
2M+AM+PEAD	1,44	1,75	0,275	2,283	1,6084	-0,387

La opacidad del material, aumenta cuando se trabaja con mayor concentración de pigmento en el material compuesto, mientras que este valor disminuye en el polímero pigmentado. Para ambos casos el matiz es rojo. La disminución del valor ΔH° , indica que el material polimérico pigmentado sin refuerzo es más rojo en su matiz que el material compuesto pigmentado.

5.7.5 Análisis físico y estructural de las mezclas del material compuesto con pigmentos

Densidad. La densidad del material pigmentado y del material compuesto de PEAD/arcilla modificada utilizando óxido de hierro y Masterbatch se presentan en la Tabla 18 y 19 respectivamente. En el caso del material pigmentado con óxido de hierro, se observó un pequeño aumento al adicionar partículas de pigmento. Por otra parte, la densidad del material compuesto pigmentado disminuye desde 0,98 hasta 0,97 g/cm³ debido a la posible afinidad de las partículas de arcilla y tamaño de partícula del óxido de hierro en el polímero.

Tabla 18. Densidad material compuesto pigmentado con óxido de hierro

Mezcla	Densidad (g/cm ³)
0,5 Pr +PEAD	0,97
1,25Pr+PEAD	0,97
2Pr+PEAD	0,97
0,5Pr+AM+PEAD	0,98
1,25Pr+AM+PEAD	0,98
2Pr+AM+PEAD	0,98

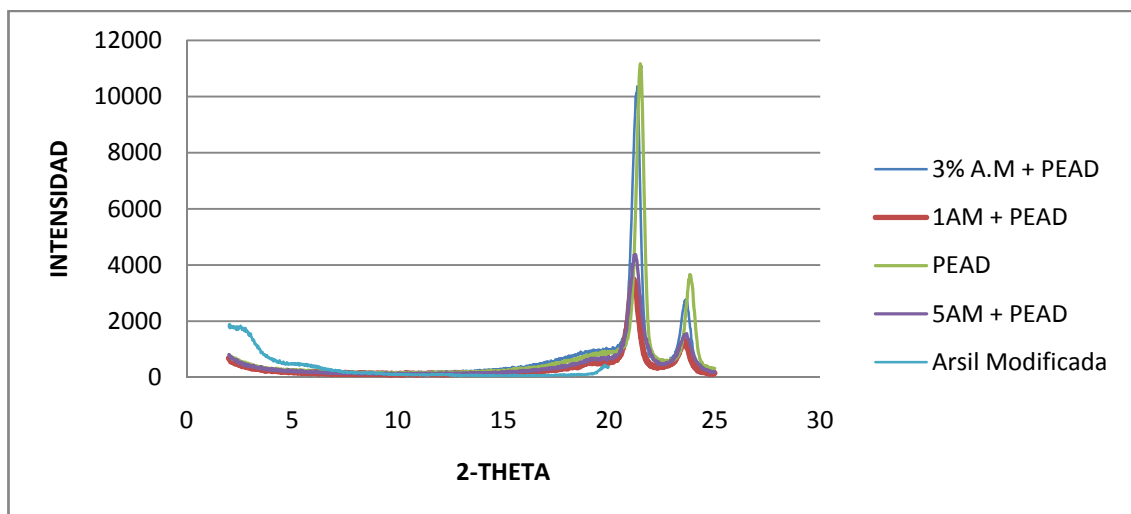
La densidad del material compuesto pigmentado con Masterbatch (ver Tabla 18), se observó un leve aumento desde 0,97 hasta 0,98 g/cm³. En el caso del material pigmentado con Masterbatch, la densidad aumentó desde 0,965 hasta 0,985 g/cm³. Estas diferencias podrían estar relacionadas con la posible interacción del refuerzo de arcilla con el Masterbatch en el polímero.

Tabla 19. Densidad material compuesto pigmentado con Masterbatch

Mezcla	Densidad (g/cm ³)
0,5M +PEAD	0,965
1,25M +PEAD	0,970
2 M +PEAD	0,970
0,5M+AM+PEAD	0,980
1,25M+AM+PEAD	0,985
2M+AM+PEAD	0,985

Difracción de Rayos X. En la Figura 28, se presentan los resultados del análisis de DRX para el material compuesto con refuerzo de organoarcilla. En el Anexo C se presenta el difractograma de PEAD y las mezclas de material compuesto pigmentado en el rango de $2\theta = 2$ hasta 60° .

Figura 28. Difracción de rayos X de los materiales compuestos con refuerzo de arcilla modificada (AM)



Se presenta el difractograma de $2\theta = 2^\circ$ a 25° . Se realizó un análisis para ángulos de $2\theta = 2^\circ - 20^\circ$ para la arcilla modificada, el PEAD y material

compuesto PEAD/arcilla modificada con cantidades variables de refuerzo. Como se puede observar el pico característico de la bentonita a ángulos 2θ aproximado de 6° no es visible en los espectros del material compuesto, lo cual se puede relacionar con la delaminación de la arcilla, e incluso su posible exfoliación, indicando un alto nivel de integración entre el refuerzo y matriz.

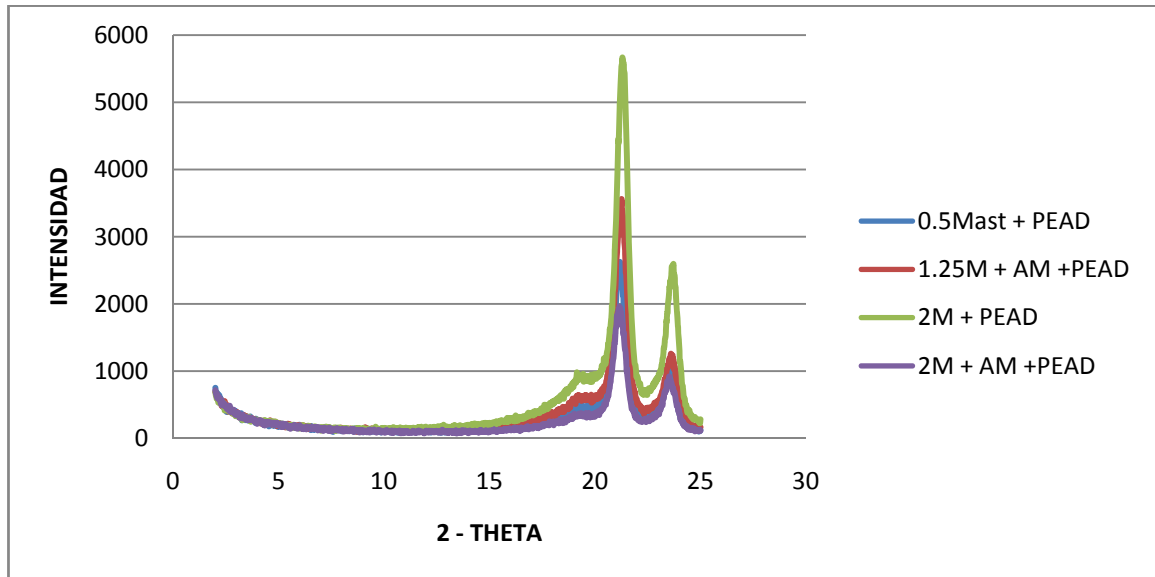
Cuando se observan ángulos entre $2\theta=20^\circ$ a 25° para el polietileno (PEAD) y el material compuesto con 3% de organoarcilla, según algunos autores [6], en este rango se puede observar el efecto de la delaminación de la arcilla modificada en la estructura cristalina del polietileno (PEAD). La disminución significativa en la intensidad de los picos para el material compuesto en presencia de cantidades variables de refuerzo, confirma la presencia de arcilla modificada, encontrándose que a mayor concentración de refuerzo, la intensidad disminuye notoriamente cuando se compara con el Polietileno original. Esta disminución de intensidad puede ser atribuida a la fuerte interacción y adhesión del refuerzo en la matriz del polímero [4, 6].

En la Figura 29 se presentan los difractogramas del material compuesto pigmentado con Masterbatch. En el rango de $2\theta= 2^\circ - 10^\circ$, no se observan cambios de difracción evidentes debido posiblemente a la exfoliación e interacción de la arcilla en la matriz del PEAD. La presencia del pigmento en el material polimérico al igual que en el compuesto no afecta la estructura del material ya que los picos de difracción son similares a los de la resina de polietileno original.

En el rango de $2\theta= 20^\circ-25^\circ$ se observa que el pico de difracción disminuye en el material compuesto a medida que aumenta la concentración de pigmento, debido a la presencia de arcilla y su posible intercalación con el

polímero, mientras que en el polímero pigmentado aumenta la intensidad a medida que la concentración del pigmento aumenta.

Figura 29. Difracción de rayos X de los materiales compuestos PEAD/ arcilla modificada (AM) pigmentado con Masterbatch



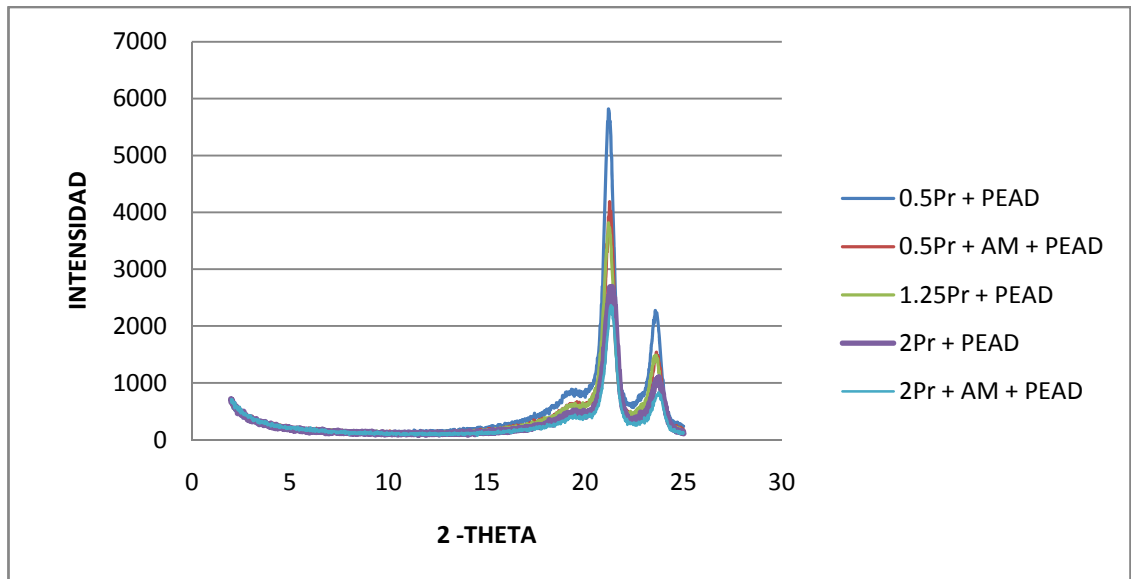
Por otra parte, el polietileno presenta una estructura cristalina entre $2\theta = 20^\circ$ y 25° , en este rango se observa como aumenta la intensidad en $2\theta = 21,36$, cuando se utilizan concentraciones altas de pigmento, sin embargo en el caso del material compuesto pigmentado la mezcla 2M+AM+PEAD, presentó una disminución notable en la intensidad (10000 a 2000) comparada con la resina original, al igual que en $2\theta = 21,2$, como consecuencia de la delaminación de la arcilla modificada.

La intensidad del polímero y el material compuesto pigmentado no varía entre valores de $2\theta = 2^\circ$ y 10° .

Cabe resaltar que el material compuesto pigmentado con óxido de hierro presenta valores de intensidad (700) más bajos que el pigmentado con Masterbatch (750).

En la Figura 30 se presenta el Difractograma del PEAD y el Material compuesto PEAD/Arcilla modificada pigmentado con Óxido de Hierro.

Figura 30. Difractograma del PEAD y Material compuesto PEAD/Arcilla modificada pigmentado con Óxido de Hierro en $2\theta = 2^\circ - 25^\circ$

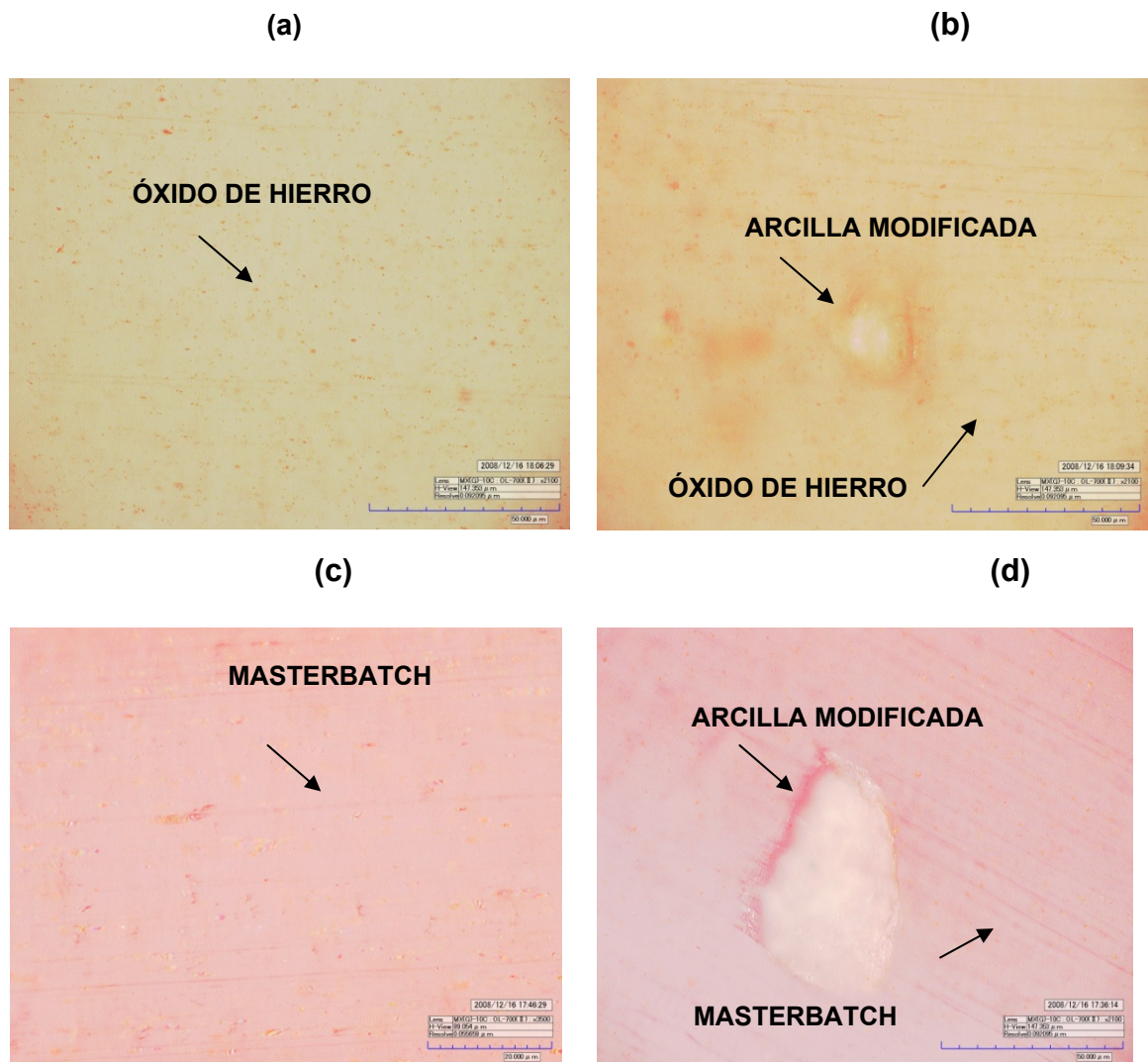


La mezcla de material compuesto pigmentado con óxido de hierro al 2pr+AM+PEAD presenta el valor más bajo de intensidad (2200) para el pico localizado en $2\theta=21,38^\circ$. El material compuesto pigmentado reduce el grado de cristalización del polímero cuando hay presencia de refuerzo de arcilla modificada, mientras que en el material polimérico pigmentado los valores de intensidad disminuyen a mayor concentración de óxido de hierro.

Análisis visual de Microscopio de Alta Resolución. Siguiendo la metodología descrita, se tomaron micrografías a la muestra de material compuesto PEAD/arcilla modificada pigmentado, con el fin de observar la distribución del pigmento en la matriz polimérica en presencia de refuerzo. En la Figura 31 se muestran las micrografías del PEAD y el material compuesto

PEAD/arcilla modificada pigmentado con Óxido de Hierro y Masterbatch, a 2100X.

Figura 31. Imagen de microscopio de alta resolución para material PEAD/arcilla modificada/pigmentado a 2100X, (a) PEAD/Pigmento óxido de hierro, (b) PEAD/arcilla modificada/pigmentado óxido de hierro (c) PEAD/Concentrado de color (Masterbatch), (d) PEAD/arcilla modificada/pigmentado Masterbatch



A 2100X, se observó una dispersión homogénea de los pigmentos tanto en el polímero como en el material compuesto. En presencia de arcilla modificada, no se observa ninguna interacción con el refuerzo sino que aparece distribuido de manera uniforme en la matriz del polímero. Esto es particularmente evidente en el caso del pigmento de óxido de hierro. Con este resultado se corroboró que la presencia del refuerzo de arcilla modificada no afecta la dispersión de los pigmentos en el polímero.

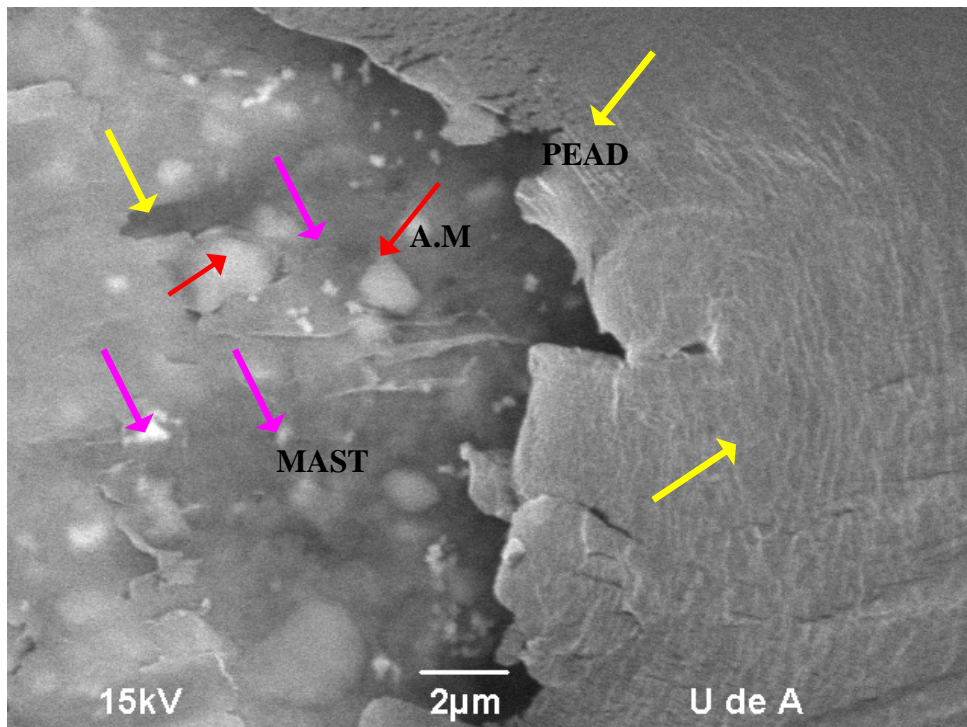
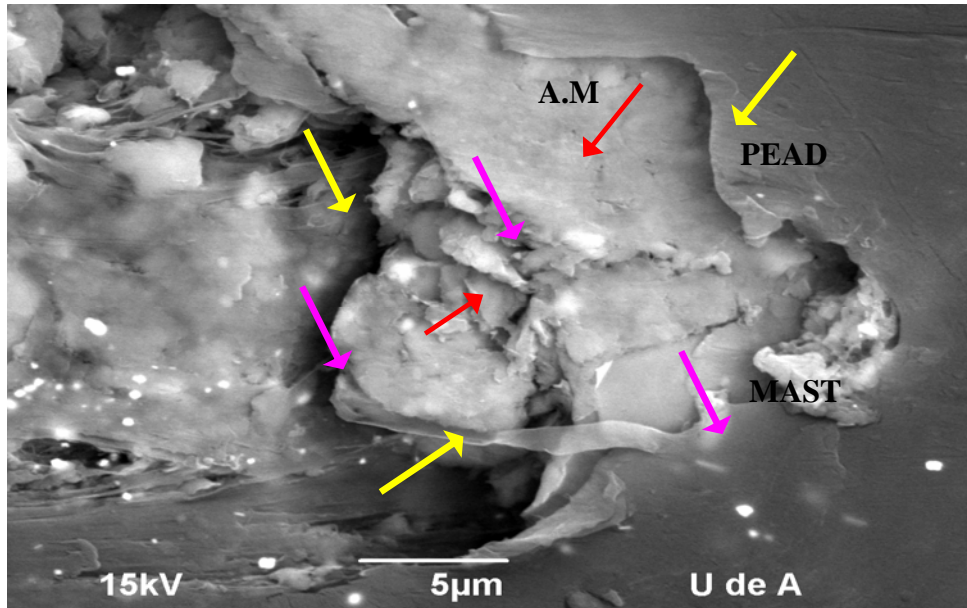
Evaluación del material compuesto PEAD/arcilla modificada pigmentado mediante Microscopía Electrónica de barrido (SEM - EDX). Para comprobar la morfología del material compuesto en presencia simultánea de refuerzos de arcilla modificada y pigmentos, se llevó a cabo un análisis de Microscopía Electrónica de barrido (SEM), acoplada a un EDX.

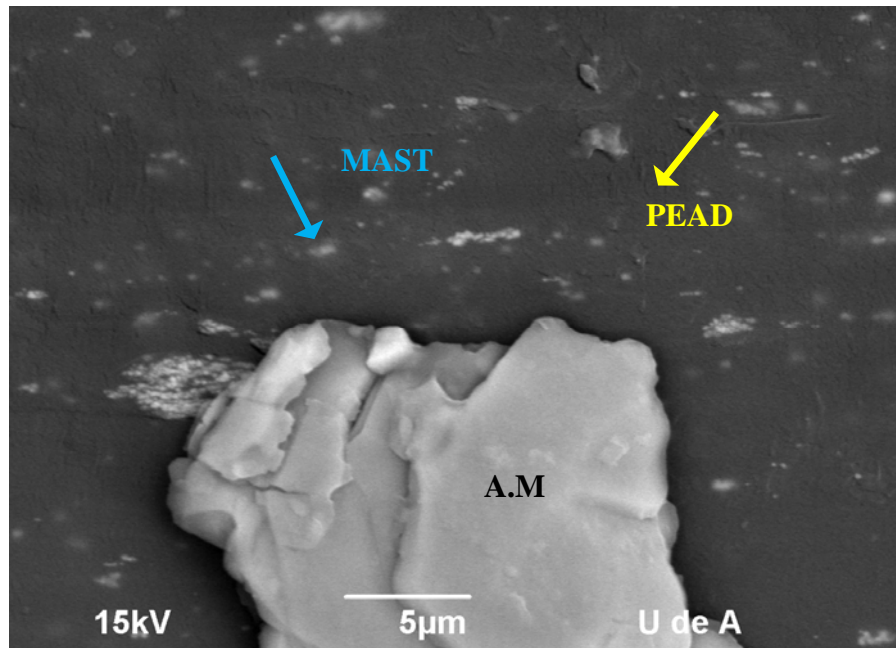
En la Figura 32 se presentan las micrografías del material compuesto PEAD/arcilla modificada pigmentado con Masterbatch y del polietileno pigmentado con Masterbatch. La morfología del material compuesto (ver Figura 35 (a)) evidencia la posible exfoliación de la organoarcilla y la intercalación del polímero en las láminas del refuerzo. Como se puede observar, las partículas de pigmento no se adhieren al refuerzo sino que se encuentran distribuidas en la matriz polimérica. Es evidente entonces que la presencia simultánea de refuerzos de arcilla modificada y pigmento en el material compuesto, no conducen a interacciones inconvenientes tanto desde el punto de vista mecánico como de coloración. Cada uno de los aditivos ejerce la función correspondiente, es decir de pigmentación y mejoramiento en las propiedades, y de cierta manera actúan independientemente en el mejoramiento de las propiedades del material compuesto.

Como comprobación adicional, la micrografía del polietileno pigmentado (b) evidencia una distribución homogénea del pigmento en la fase continua del polímero.

Figura 32. SEM material compuesto PEAD/arcilla modificada (a) pigmentado con Masterbatch (b) PEAD pigmentado Masterbatch

(a)





(b)

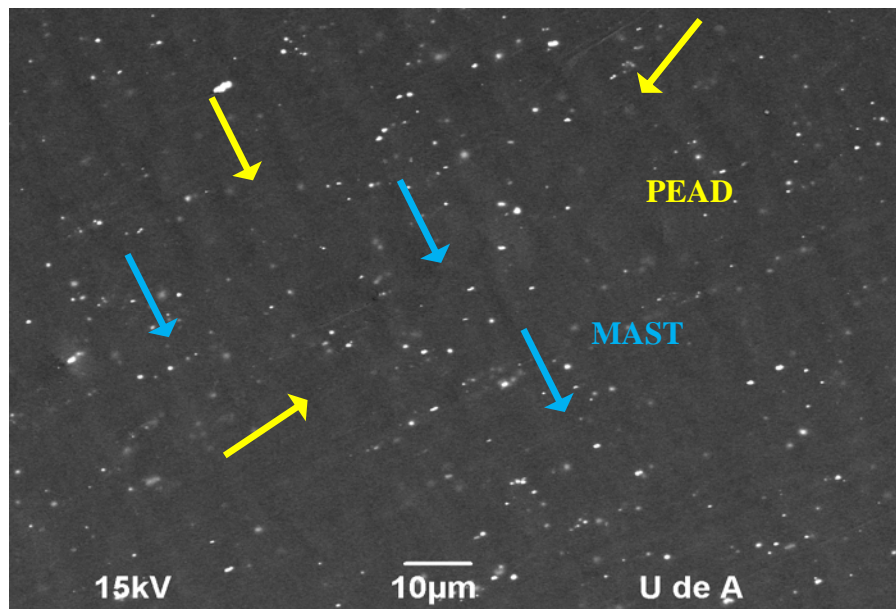
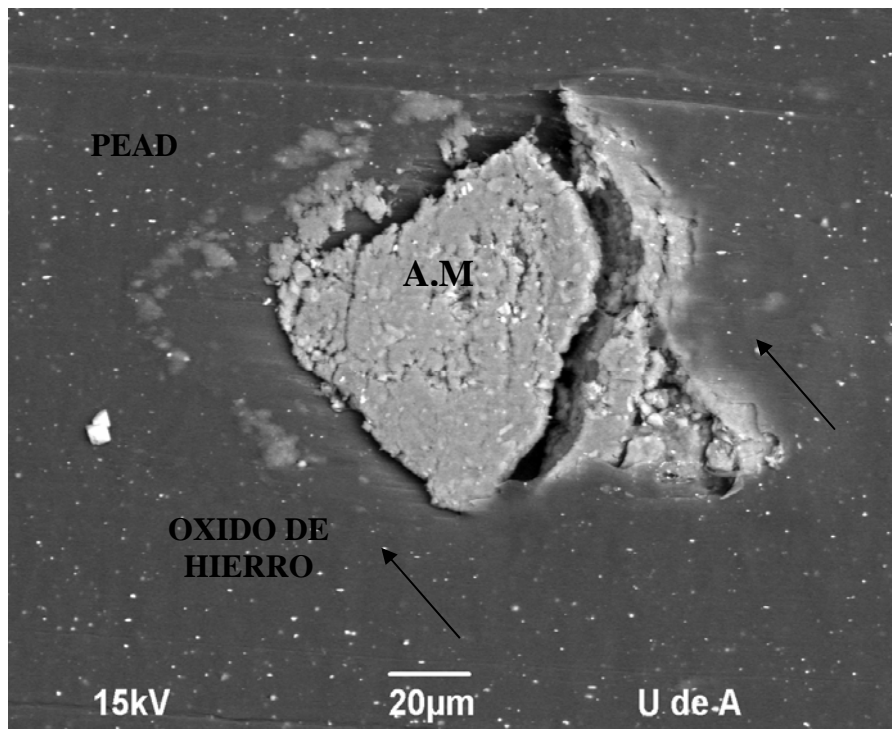
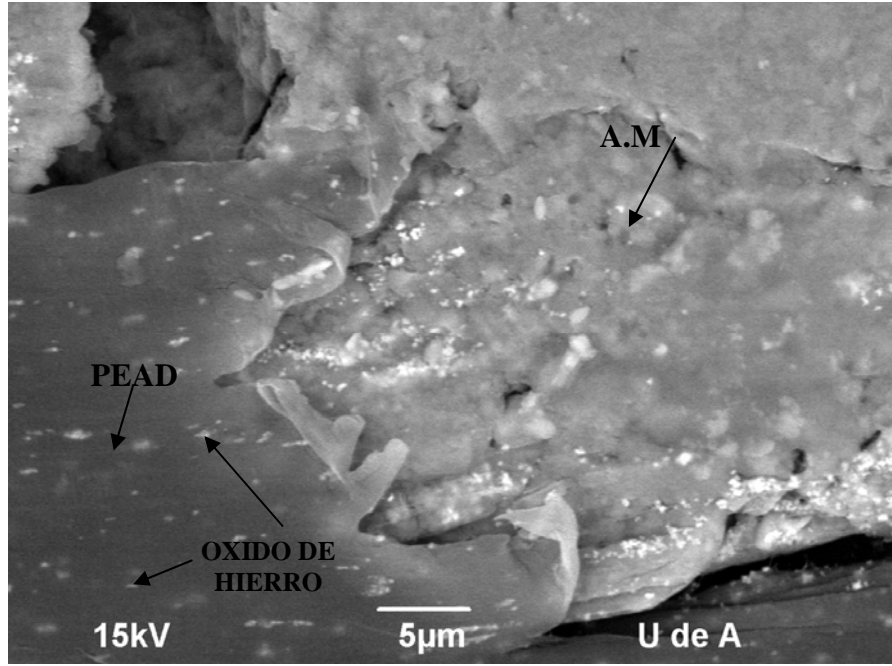
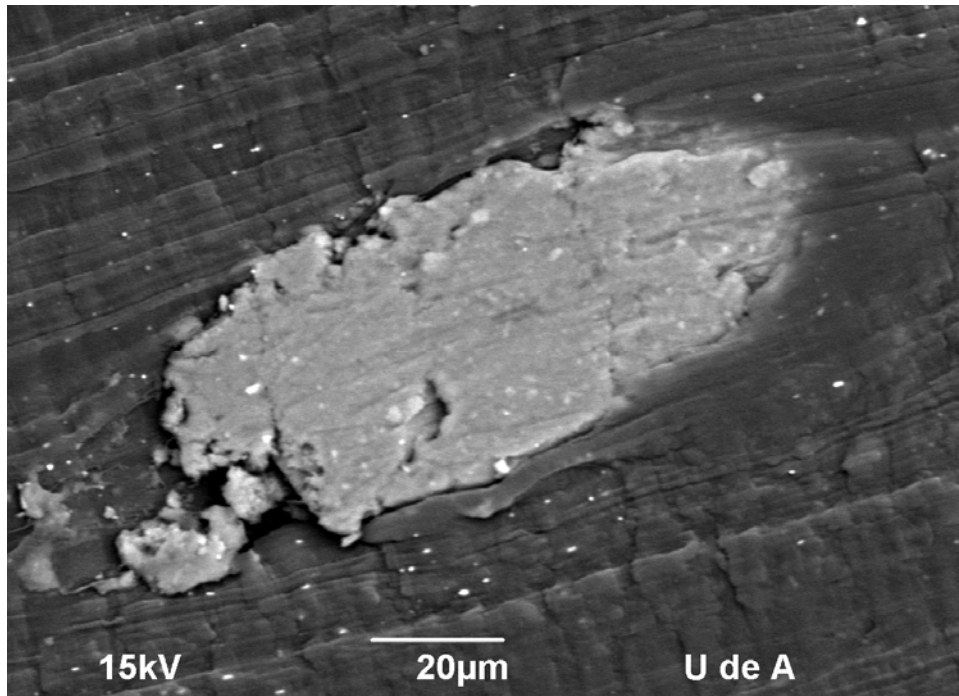


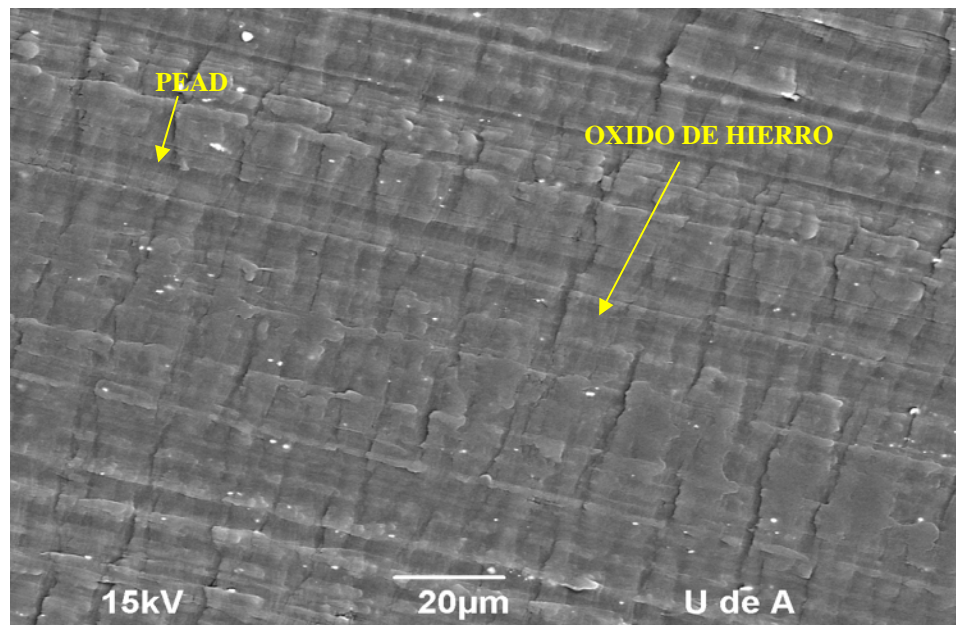
Figura 33. SEM material compuesto PEAD/arcilla modificada (a) pigmentado con Óxido de Hierro (b) PEAD pigmentado Óxido de Hierro

(a)





(b)



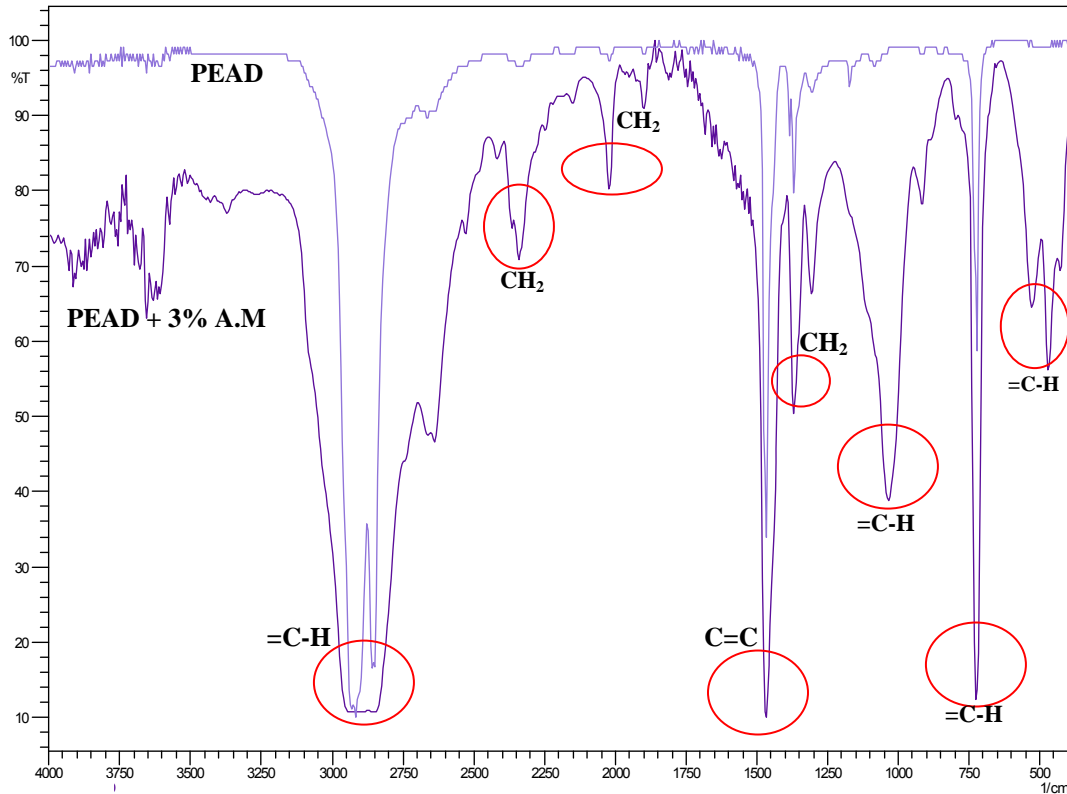
En la Figura 33 se presentan las micrograffías del material compuesto PEAD/arcilla modificada pigmentado con óxido de hierro y del correspondiente polietileno pigmentado. Al igual que el material pigmentado con Masterbatch, la morfología del material compuesto pigmentado con óxido de hierro evidencia la intercalación del polímero en las láminas del refuerzo de arcilla exfoliado, así como la dispersión uniforme del pigmento en la fase continua del material.

El pigmento no forma asociaciones con el refuerzo de bentonita, y se observa la dispersión homogénea del pigmento en el material.

Con esto se puede concluir que es posible utilizar pigmentos de diferentes especies químicas en la pigmentación del material compuesto, teniendo en cuenta el tipo de polímero a utilizar, ya que estos no intervienen con el refuerzo de arcilla cuando son mezclados.

Espectroscopia de Infrarrojo (IR) para el material compuesto PEAD/arcilla modificada. En la Figura 34 se presentan los espectros de Infrarrojo del PEAD y del material compuesto PEAD/arcilla modificada al 3%. Ambos espectros poseen tres bandas de absorción a 2900 cm^{-1} , 2800 cm^{-1} y 750 correspondientes a enlaces =C-H, característicos del espectro de las olefinas. Los picos entre $1400 - 1500\text{ cm}^{-1}$ representan a los enlaces C=C correspondientes a las bandas de absorción olefínica del doble enlace. Así mismo, cabe resaltar que los espectros de infrarrojo para el material compuesto presentan los picos entre 2000 , 2250 y 1300 cm^{-1} de la organo-bentonita (grupos CH_2), lo que hace pensar al igual que con los análisis de DRX y SEM, la presencia de una mezcla homogénea de pigmento y arcilla en el material polimérico.

Figura 34. Espectroscopia de Infrarrojo del PEAD y del material compuesto PEAD/arcilla modificada

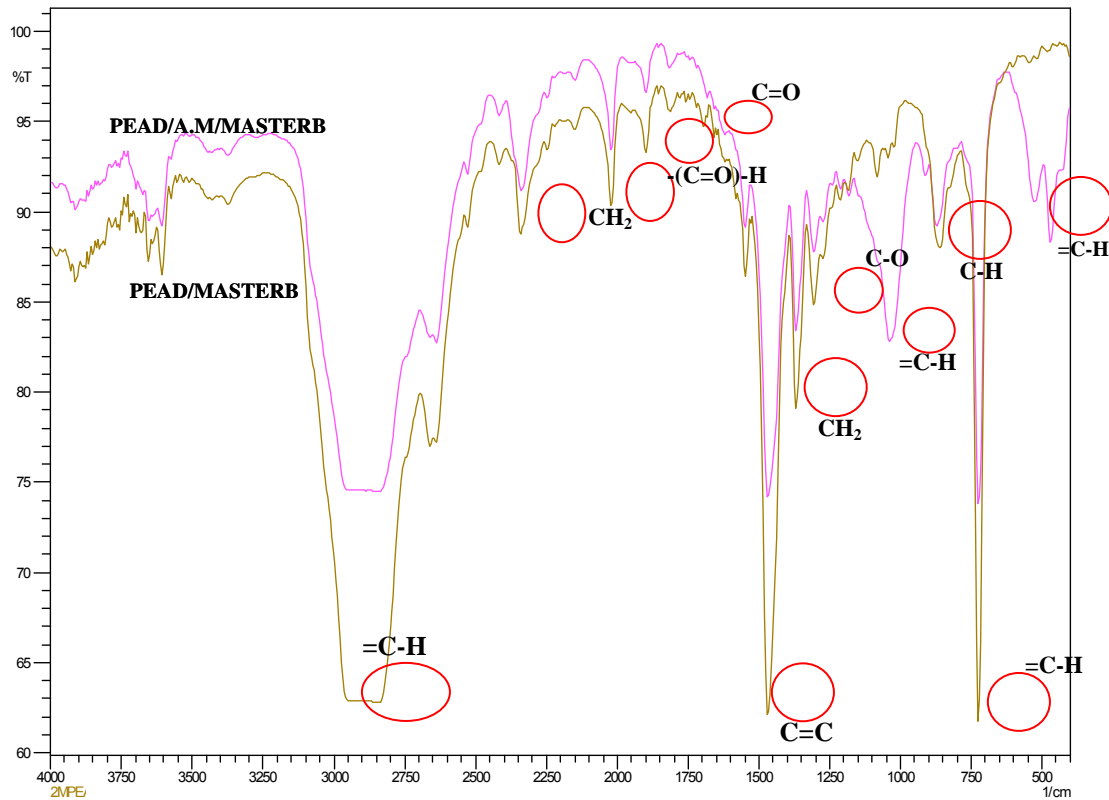


Evaluación de Espectroscopia de Infrarrojo (IR) para el polímero pigmentado y el material compuesto PEAD/arcilla modificada pigmentado con Masterbatch. En la Figura 35 se presentan los espectros de Infrarrojo del PEAD pigmentado y del material compuesto PEAD/arcilla modificada pigmentado con Masterbatch, se mantienen los espectros con tres bandas de absorción correspondientes a enlaces =C-H entre bandas 750, 2800 y 2900 cm^{-1} , característicos de las olefinas, los enlaces C=C entre 1400 – 1500 cm^{-1} representan las bandas de absorción olefínica del doble enlace. En ambos espectros se observan las bandas correspondientes a los grupos aldehído en 1750 cm^{-1} y cetónico en 1600 cm^{-1} característicos de muestras rojas. La bandas a 850 cm^{-1} corresponden al grupo C-H,

proveniente del Masterbatch, al igual que las bandas entre 2000, 2350 y 1300 cm^{-1} pertenecen a la organo-bentonita.

De éste análisis es posible deducir, entonces, que se corrobora la profunda integración del pigmento a la matriz del polímero.

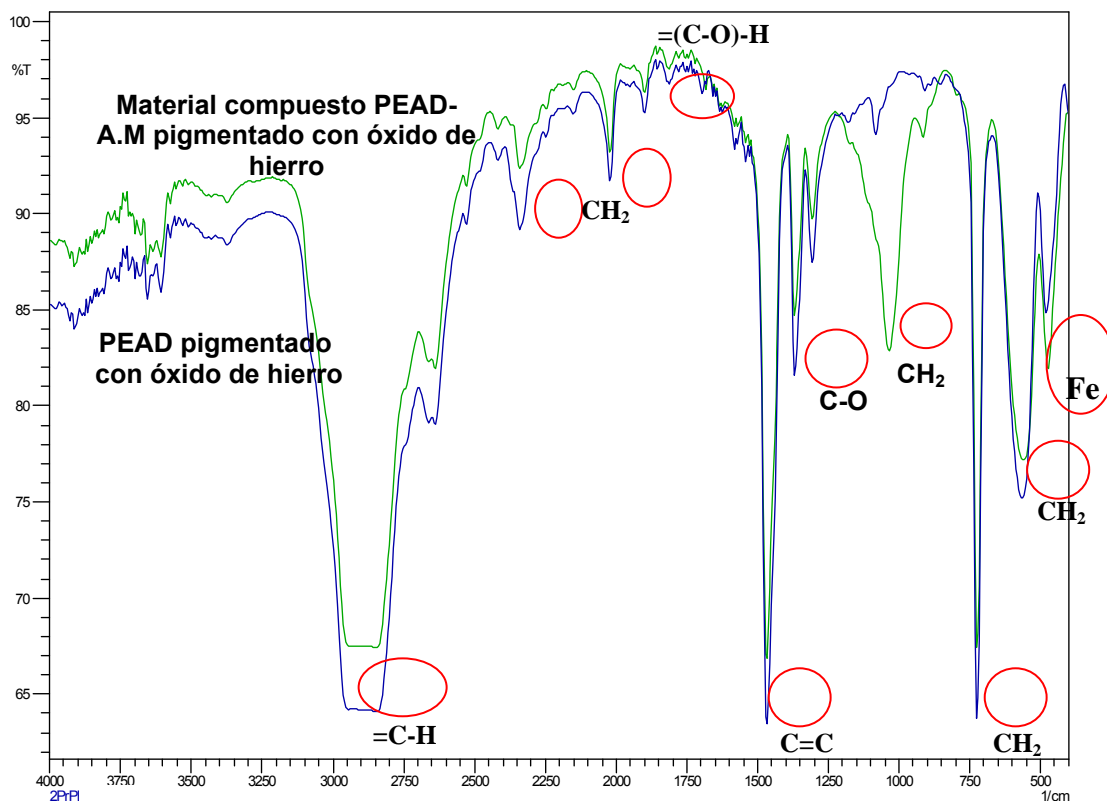
Figura 35. Espectroscopia de Infrarrojo del PEAD y del material compuesto PEAD/arcilla modificada pigmentado con Masterbatch



Evaluación de Espectroscopia de Infrarrojo (IR) para el material compuesto PEAD/arcilla modificada pigmentado con óxido de hierro. En la Figura 36 se presentan los espectros de Infrarrojo del PEAD pigmentado y del material compuesto PEAD/arcilla modificada pigmentado con óxido de hierro. Ambos espectros conservan las tres bandas de absorción a 2900 cm^{-1} , 2800 cm^{-1} y 750 correspondientes a enlaces $=\text{C}-\text{H}$ de las olefinas. Se

mantienen los picos entre $1400 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ de los enlaces $\text{C}=\text{C}$ correspondientes a las bandas de absorción olefínica del doble enlace.

Figura 36. Espectroscopia de Infrarrojo del PEAD y del material compuesto PEAD/arcilla modificada pigmentado con Oxido de Hierro



Se observan bandas a 1740 cm^{-1} pertenecientes al grupo aldehído [24, 25, 36] y al grupo peroxo C-O entre bandas a 1250 cm^{-1} , característico de los pigmentos rojos. Las bandas de absorción entre $500-600 \text{ cm}^{-1}$, corresponden a la absorción del hierro. El espectro del material compuesto resalta los picos de la organobentonita en bandas a $650, 1000, 2000$ y 2250 cm^{-1} . Es evidente en este caso la interacción del pigmento óxido de hierro en la matriz del polímero.

5.8 PRUEBA DE EXTRUSIÓN DEL MATERIAL

En la Figura 37 se presentan las fotografías del proceso de obtención de una manguera de material compuesto PEAD/arcilla modificada pigmentado con óxido de hierro y Masterbatch, así como de resina PEAD original. Como se mencionó antes, este proceso se llevó a cabo en una extrusora a una temperatura de extrusión de 170°C.

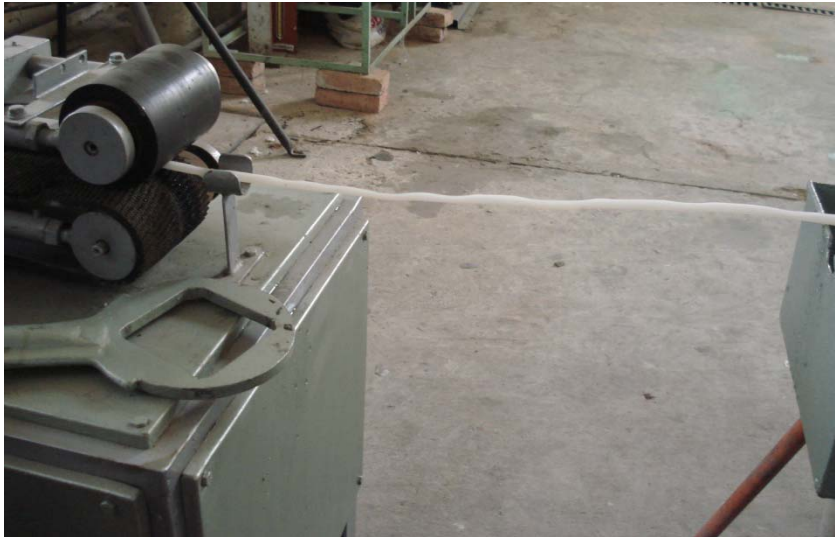
El efecto de los pigmentos en polvo de óxido de hierro y Masterbatch utilizados para la coloración del material se dispersaron homogéneamente dando una pigmentación adecuada al producto (ver figura (C)). Sin embargo al utilizar el óxido de hierro en polvo la mezcla se tornó muy viscosa ocasionando una rugosidad en superficie de la manguera, seguramente por la temperatura del proceso y una posible descomposición del pigmento en el material. Mientras que al utilizar el pigmento Masterbatch, la mezcla presentó una viscosidad baja facilitando obtener una manguera de superficie lisa y de muy buena coloración.

Se puede concluir que con el proceso de extrusión realizado, se comprobó la posibilidad de utilizar estas mezclas de manera práctica en la elaboración de productos.

Aunque no es posible generalizar acerca de cuál de los pigmentos óxido de hierro y Masterbatch, es el que mayor incidencia tiene en el cambio de propiedades al ser utilizados con polietileno de Alta densidad, si hay una tendencia a que los concentrados de color debido a su presentación comercial en forma de pellets, facilitan la limpieza del equipo.

Figura 37. Fotografías de una manguera elaborada a partir de material compuesto PEAD/arcilla modificada pigmentado.

MANGUERA DE PEAD



PEAD/A.M PIGMENTADO OXIDO DE HIERRO



PEAD/A.M PIGMENTADO MASTERBATCH



MANGUERA



6. CONCLUSIONES

1. A través del trabajo realizado fué posible elaborar un material compuesto pigmentado de base polimérica PEAD utilizando refuerzos de arcilla bentonita colombiana procedente del Valle del Cauca, la cual fue sometida a modificación orgánica por medio de Hexadecilamina y dos clases de pigmentos (óxido de hierro y Masterbatch) ambos de coloración roja. Todos los materiales empleados son de fácil adquisición en nuestro país.
2. En la elaboración del material compuesto con arcilla modificada, se registró un aumento del esfuerzo de torsión en estado estacionario durante el mezclado en fundido, con valores entre 7 hasta 7.5 N.m y constituyendo un indicador simple del grado de exfoliación de la arcilla dentro del polímero
3. Con relación a trabajos anteriores ^[43,44] y variando algunas condiciones de proceso, se obtuvo una organoarcilla con un incremento bastante significativo en el espacio interlaminar desde 13,5 A° hasta 34,69 A°, logrando una exfoliación relativa en su estructura. Utilizando análisis de DRX, IR y SEM se pudo corroborar la delaminación de la organoarcilla, dando origen a un material compuesto de tipo intercalado-exfoliado.
4. Aunque no es posible generalizar acerca de cuál de los pigmentos tiene mayor incidencia en el cambio de propiedades mecánicas del material compuesto de Polietileno de Alta Densidad – organoarcilla, si existe una tendencia a que los concentrados de color son los que afectan en mayor medida esas propiedades. Se observó que cuando el polímero se encuentra pigmentado con Masterbatch, se obtienen valores promedio de esfuerzo de tensión máximo de 37 MPa.

5. Los resultados obtenidos mediante ensayo de tensión al material compuesto polimérico pigmentado y el material compuesto pigmentado con óxido de hierro después de envejecido mostraron que no existen variaciones significativas en el esfuerzo máximo y de ruptura, así como la elongación a la fluencia y ruptura. Así se puede concluir que la adición de refuerzos organofílicos en presencia simultánea de pigmentos no afecta las propiedades mecánicas en tensión del material compuesto. Asimismo, se encontró que el óxido de hierro contrarresta en gran parte la fotodecoloración del material.

6. Mediante SEM, IR y microscopía de alta resolución se confirmó que la presencia simultánea de refuerzos de arcilla modificada y pigmento en el material compuesto, no conduce a interacciones inconvenientes tanto desde el punto de vista mecánico como de coloración. Cada uno de los aditivos ejerce la función correspondiente, es decir de pigmentación y mejoramiento en las propiedades, y de cierta manera actúan independientemente en el mejoramiento de las propiedades del material compuesto. Se corroboró la distribución uniforme de las partículas de pigmentos en la matriz del polímero, así como la posible exfoliación de la organoarcilla y la intercalación del polímero en las láminas del refuerzo.

7. Se comprobó la posibilidad de utilizar las mezclas de material compuesto Polietileno de Alta Densidad – organoarcilla modificada pigmentado con óxido de hierro y Masterbatch de manera práctica en la elaboración de una manguera mediante el proceso de extrusión.

7. RECOMENDACIONES

1. Realizar una investigación que permita identificar y comprobar posibles usos del material compuesto pigmentado obtenido con base en la caracterización realizada y otras propiedades físicas y mecánicas.
2. Elaborar un material compuesto pigmentado con polímeros fabricados en Colombia como Polipropileno y Polietileno de Baja Densidad.

BIBLIOGRAFIA

1. RUTHESH K. Shah y D.R. Paul. Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites. *Polymer* 47, 4075–4084 (2006).
2. GARCÍA L. I., Fernández J.F., Merino J.M., Modificación de bentonitas para la obtención de nanocompuestos poliméricos. *Revista de plásticos modernos*, Vol 86 No. 567, 219-241 (2003)
3. MAGED A. Osman y Jörg E.P. Rupp. Tensile properties of polyethylene – layered silicate nanocomposites. *Polymer* 46, 1653–1660 (2005).
4. TUSHAR Mandalia y Faïza. B. Organo clay mineral – melted polyolefin nanocomposites, Effect of surfactant/CEC ratio. *Journal of Physics and Chemistry of solids* 67, 836–845 (2006).
5. SHIGERU S. y Jin M. Pigment – induced crystallization in colored plastics based on partially crystalline polymers. *Dyes and pigments* 61, 69–77 (2004).
6. GOPAKUMAR. T.G., Lee. J.A., Parent. J.S., Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonita/polyethylene composites. *Polymer* 43, 5483-5491 (2002).
7. CORDEIRO T., Bruno M.I., Lopes I., The characterization of high-density polyethylene/organoclay nanocomposites. *JOM*, Vol. 61, No.1, 38-41 (2009)
8. ARROYO. M. y Vigo. J.P. Comportamiento mecánico de composites basados en mezclas de LDPE y PP con talcos de diferentes características. *Revista de plásticos modernos* 374, 217–223 (agosto 1987).

9. VILLABUENA. M.P., Cabedo. L., Lagarón. J.M., Estado actual de la tecnología de los nanocompuestos Polietileno/Arcilla. Revista de plásticos modernos Vol. 94, No. 615, 263-268 (2007).

10. LAGUNA. O, Montan. E y Collar. E.P. Estudio cualitativo de la confección de composites a base de termoplásticos. Revista de plásticos modernos 389, 716-720 (Noviembre 1988).

11. SHAOFENG. W, Yuan Hu y Zhongkai. Q. Preparation and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites by melt intercalation method from Na⁺ montmorillonite. Materials letters 57, 2675-2678(2003).

12. PICARD. E, Gauthier. H y Espuche E. Influence of the intercalated cations on the surface energy of montmorillonites: consequences for the morphology and gas barrier properties of polyethylene/montmorillonites nanocomposites. Journal of Colloid and Interface Science 307, 364-376 (2007).

13. CATALINA, F., Santamaría. R., Peinado. C., Pigmentos y colorantes en polímeros. Revista de plásticos modernos 389, 716-720 (Noviembre 1988).

14. CHUNGUI Z, Huaili Q y Mingshu Y. Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites. Polymer Degradation and Stability 87, 183-189 (2005).

15. KI HYUN. W, Min Ho Choi y Chong Min. K. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. Polymer 42, 9819-9826 (2001).

16. C. DESMANE y Q. Yuan. On striking variation in impact toughness of polyethylene-clay and polypropylene-clay nanocomposite systems: the effect

of clay-polymer interaction. *Materials Science and Engineering A* 458, 150-157 (2007).

17. GARCÍA. J, Corrales. T., Peinado C. Materiales compuestos: clasificación, métodos de preparación y propiedades. *Revista de Plásticos modernos* 608, 145-157 (febrero 2007).

18. ZHU-MEI. L., Jie. Y., Hong-Jie X. Polyamide/montmorillonite nanocomposites based on thermally stable, rigid-rod aromatic amine modifiers. *Polymer* 44, 1391-1399 (2003).

19. SANCHEZ. A., Romero. B., Manero O. Mechanical and Rheological studies on Polyethylene Terephthalate-montmorillonite nanocomposites. *Polymer engineering and science* 44, 1094-1102 (2004).

20. SARAT K. Swain y Avraam I. Isayev. Effect of ultrasound on HDPE/clay nanocomposites: Rheology structure and properties. *Polymer* 48, 281-289 (2007).

21. MORAWIEC J., Pawlak A., Slouf M. Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites. *European Polymer Journal* 41, 1115-1122 (2005).

22. ROSALES C, Perera R, Rojas H. y Quintana S. Influencia de la morfología sobre las propiedades mecánicas de nanocompuestos y mezclas de polímeros. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* 26, 3-19 (2006).

23. CARRADO A. Kathleen. *Polymer-clay nanocomposites*. 2003.

- 24.** 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).
- 25.** ROMEU. J., Carrasco. F., Detección mediante espectrofotometría FT-ir. de cambios microestructurales causados por envejecimiento artificial de un copolímero polipropileno/polietileno. Revista de Plásticos modernos 74, No. 495. 255-261(sept. 2007).
- 26.** FAGELMAN K.E y Guthrie J.T. The effect of pigmentation on the mechanical properties and the crystallisation behaviour of polymer blends (Xenoy). Dyes and Pigments 69, 62-73 (2006).
- 27.** PINZÓN J.A y Requena J. Caracterización y Estudio reológico de una bentonita colombiana. Cerámica y Vidrio 35, 337-344 (1996).
- 28.** DELOZIER D.M y Orwoll R.A. Polyimide nanocomposites prepared from high-temperature, reduced charge organoclays. Polymer 44, 2231-2241 (2003).
- 29.** MERA. J., Córdoba C., Paredes. O., Medición del espesor de recubrimientos en multicapas obtenidos por el proceso sol gel en el sistema FeO – SiO₂. Revista colombiana de física universidad de Nariño, Vol.38, No. 2, 2006
- 30.** GALLEGO. K., López. B.L., Estudio de mezclas de polímeros reciclados para el mejoramiento de sus propiedades. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia. No. 37. pp. 59-70. Julio, 2006

- 31.** WILEY & SANS. Encyclopedia of polymer Science and technology, Plastics, rubbers, resins, fibers. Vol 10, 157-219. Ed. Board, USA.
- 32.** MURPHY Jhon. Additives for plastics Handbook. P. 56-71. Second edition. 2001.
- 33.** GÄCHTER y MÜLLER Hanser. Plastics – additives. P. 512-525. Second Edition 1987.
- 34.** IRVIN I. Rubin. Materiales Plásticos, propiedades y aplicaciones. Editorial Limusa, México, 1998. pp 31-40, 71-85.
- 35.** Curso Materiales Plásticos. Aditivos para plásticos. Regional SENA. 2006.
- 36.** CALDERÓN. C.E., Manual para la Interpretación de espectros de IR. Universidad nacional de Colombia. Bogotá 1985. pp. 48-51.
- 37.** Guía para entender la comunicación del color. X-Rite, Incorporated. USA. 2002
- 38.** ANGULO José L. Caracterización Fisicoquímica de polímeros. Editorial Limusa, México, 1994.
- 39.** SÁNCHEZ L. Santiago. Aditivos para materiales plásticos, antioxidantes y estabilizadores UV. Editorial Limusa. México, 1992.
- 40.** DEREK Hull. Materiales Compuestos. Editorial Reverté. España, 1987.

41. PULICKEL M.A., SCHANDLER L.S., BRAUN P.V., Nanocomposite Science and Technology. Wiley-Vch verlag. 2003.
42. SUPRAKAS S.R., Masami. O., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Progress in Polymer Science 28 , 1539–1641(2003)
43. Barrera Castro, M. Y; Mejia Rojas, A. I. Trabajo de grado. Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. 2006
44. PALACIOS J.F., Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander. 2008
45. ACEVEDO MONCADA, E. Trabajo de Posgrado. Universidad de Chile. 2007
46. Ardanuy M., Trabajo Tesis de Doctorado. Universidad Politécnica de Catalunya. 2007
47. Sepúlveda M. Rafael, Trabajo tesis de pregrado. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad de Chile. 2006.

INTERNET

48. ([http://www. nanocor.com](http://www.nanocor.com))
49. ([http:// wikipedia.org/wiki/Extrusión _polímeros](http:// wikipedia.org/wiki/Extrusión_polímeros))

ANEXOS

ANEXO A. METODOLOGÍA DE LOS ENSAYOS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA

❖ DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HUMEDAD

Materiales y equipos

- Balanza analítica
- Estufa
- Desecador.

Procedimiento

- Pesarse $1g \pm 0,1mg$ de muestra en un vidrio reloj.
- Calentar en una estufa durante 1h entre 105 y 110 °C.
- Dejar enfriar la muestra en un desecador.
- Pesarse la muestra y repetir el procedimiento hasta peso constante.
- Realizar los siguientes cálculos.

$$\text{Contenido de humedad: } \% H = \frac{W_m - W_s}{W_m} * 100\%$$

Donde:

W_m : Peso de la muestra

W_s : Peso de la muestra seca

❖ DETERMINACIÓN DENSIDAD REAL. Norma ASTM C 329-88.

- Secar la muestra a una temperatura de $110 \pm 5^\circ C$.
- La granulometría del mineral debe ser $-4.75mm$.
- Pesarse el picnómetro vacío, M_f , previamente limpio y seco (secar en estufa de laboratorio).
- Introducir dentro del picnómetro el mineral en estudio (ocupando entre la mitad y los $\frac{3}{4}$ parte del volumen del picnómetro) y pesarse, restar la masa

del picnómetro vacío (M_f), y así determinar el peso de la muestra seca M_o (para muestras con partículas de tamaño máximo de 2mm el peso mínimo de la muestra es de 20 gramos, para tamaños máximos de 4.75mm son 100gr.)

- Adicionar líquido para humectar completamente el sólido y sacar todas las burbujas de aire que están presentes.
- El líquido elegido debe humectar completamente el mineral de tal forma que penetre fácilmente en el interior de los poros y además no presente ninguna reacción con el sólido.
- Completar con el líquido hasta llenar el picnómetro (tener en cuenta la tapa y el capilar) y pesar, M_b .
- Vaciar el picnómetro y limpiarlo.
- Llenar el picnómetro con el líquido elegido y pesar, M_a .
- Introducir el termómetro en el agua y registrar la temperatura, con 0.5°C de precisión.
- Cálculo de la densidad.

$$\rho = \frac{M_o \times \rho_l}{[M_o + (M_a - M_b)]}$$

Donde:

ρ = Densidad real del mineral.

M_o = Peso de la muestra sólida seca.

ρ_l = Densidad del líquido

M_a = Peso del picnómetro lleno de agua.

M_b = Peso del picnómetro con agua más muestra.

❖ DETERMINACIÓN DE LA SÍLICE TOTAL (SiO_2) y ÓXIDOS METÁLICOS EN ARCILLAS. Norma ASTM C 323 - 56 (1990).

Equipos y material de laboratorio

- Balanza analítica.

- Crisoles de platino.
- Mufla
- Plancha de calentamiento
- Equipo de absorción atómica marca.

Reactivos

- Carbonato de sodio (Na_2CO_3)
- Ácido Clorhídrico (HCl) en relación 1:1
- Ácido Clorhídrico (HCl) puro
- Ácido Fluorhídrico (HF) puro
- Ácido Perclórico (HClO_4)
- Hidróxido de amonio

Procedimiento

- Pesar 3g de carbonato de sodio en un crisol de platino con tapa
- Tarar y pesar 0,25g (Wm) de la muestra de caolín sobre la medida anterior.
- Mezclar muy bien con un alambre, y agregar una capa de carbonato de sodio sobre la mezcla
- Tapar el crisol y llevar a la mufla hasta 950 °C.
- Realizar un montaje con un vaso de precipitado de 600mL, vidrio reloj que cubra el vaso y una varilla de vidrio con policía.
- Introducir el crisol después de la calcinación de la muestra en el vaso con el montaje, introduciendo en el crisol la varilla.
- Agregar cuidadosamente ácido clorhídrico 1:1 dentro del crisol de platino.
- Esperar durante un tiempo hasta que termine de burbujear completamente y cuidadosamente lavar el crisol, teniendo cuidado que la muestra quede totalmente dentro del vaso de precipitado de 600ml.
- Adicionar entre 15 a 20mL de ácido perclórico y dejar secar en una plancha.
- Adicionar 5mL de HCl puro y agua caliente.

- Dejar enfriar.
- Aforar en un balón de 100mL.
- Filtrar y recoger el filtrado para la lectura de los metales (Al, Fe, Ca, K, Ti) en el equipo de absorción atómica preparando los respectivos patrones.
- Al papel filtro adicionar tres gotas de hidróxido de amonio, y calcinarlo a 1000°C.
- Pesar el calcinado (W1).
- Adicionar sobre el calcinado 5mL de HF y dejar evaporar completamente la sílice.
- Calcinar el crisol de platino con tapa (1000°C).
- Introducir en un desecador y pesar (W2).

$$\text{Sílice Total: } \%SiO_2 = \frac{W1 - W2}{Wm} * 100\%$$

❖ **DETERMINACION DEL NIVEL DE ACIDEZ. Norma ASTM 11 D 4972 - 89.**

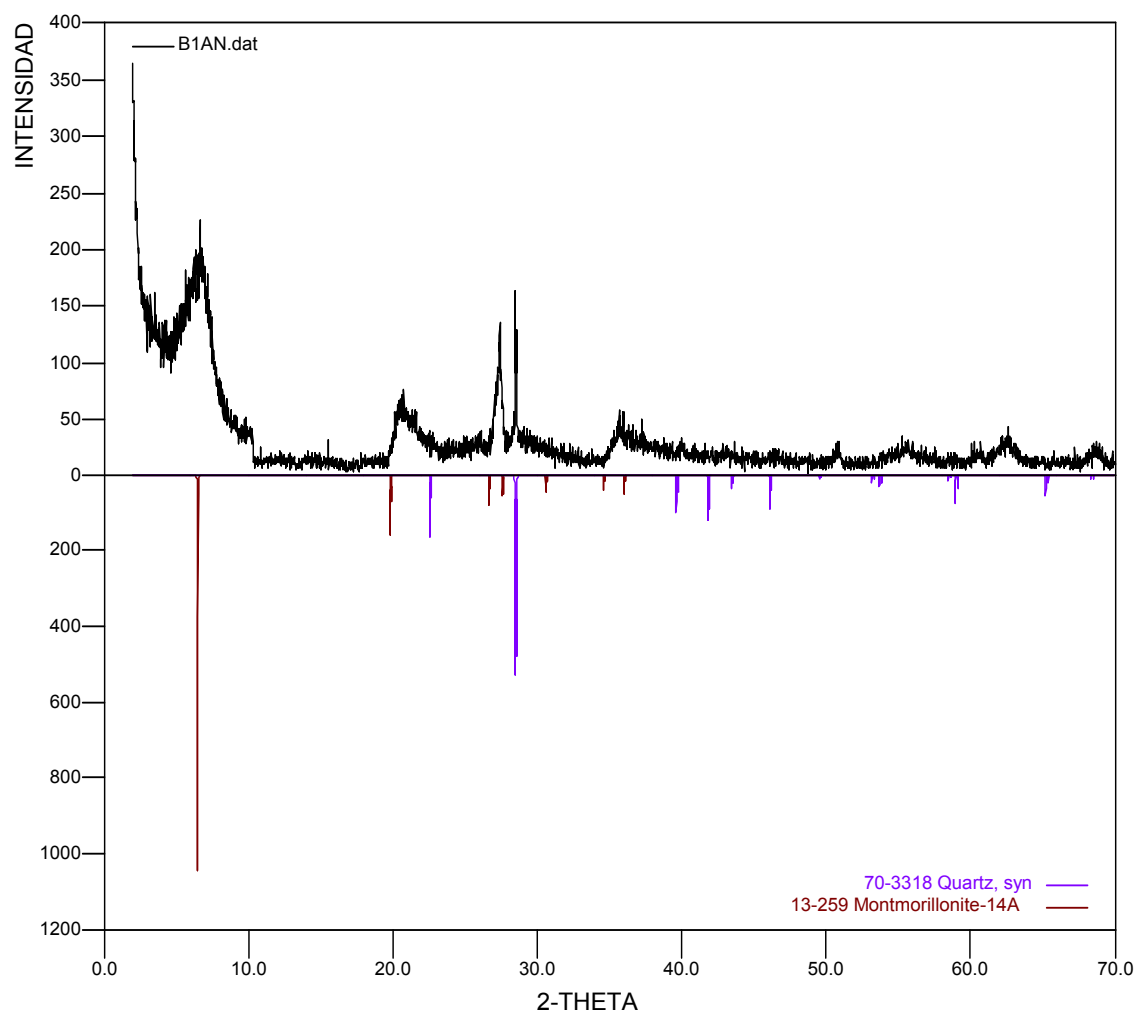
Materiales y reactivos

- Balanza analítica.
- pH metro.
- Agua destilada.

Procedimiento

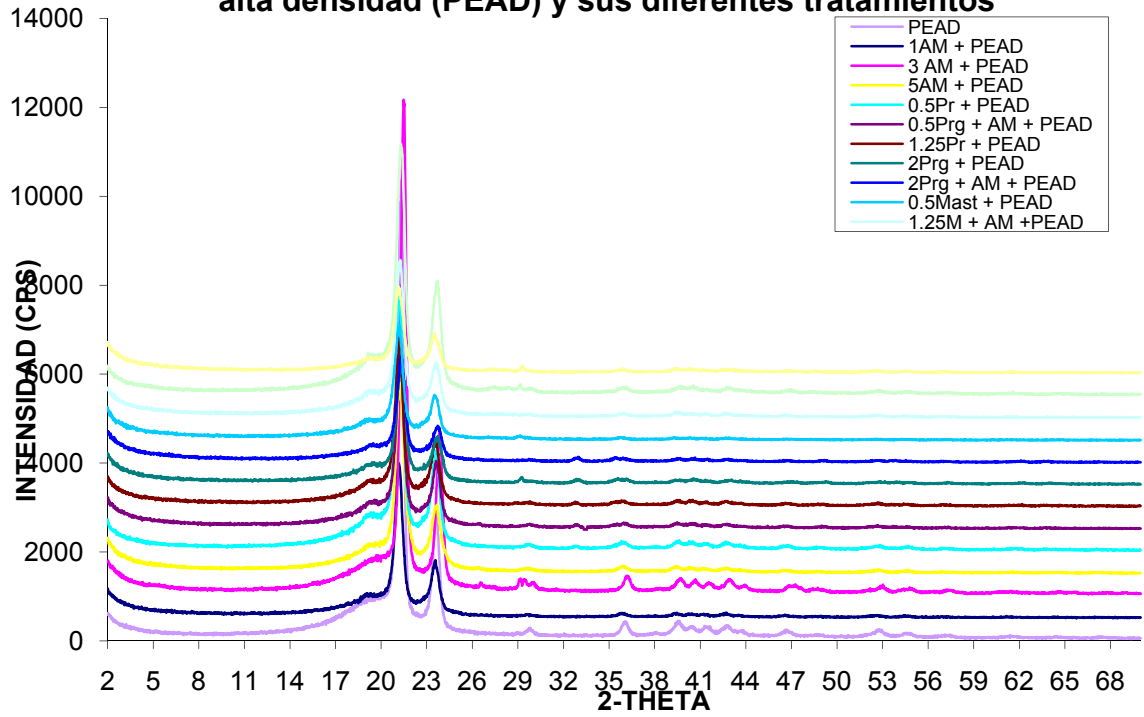
- Tomar 10 g de mineral con granulometría menor a 2 mm.
- Llevarlo a un recipiente de vidrio adicionándole 100 ml de agua destilada.
- Mezclar y dejar reposar por una hora
- Leer el pH con el pH metro.

ANEXO B. DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA DE ARCILLA NATURAL (Arsil®)



ANEXO C. DIFRACTOGRAMAS MATERIAL COMPUESTO CON Y SIN PIGMENTO

Comparación entre el perfil de difracción del Polietileno de alta densidad (PEAD) y sus diferentes tratamientos

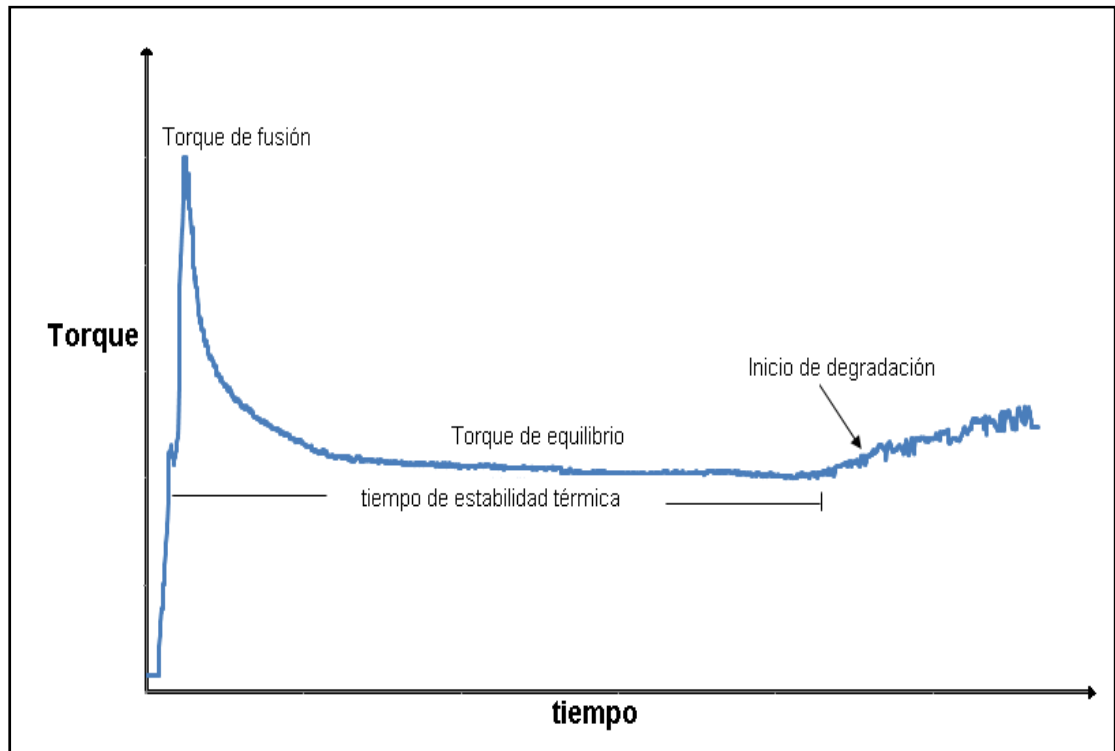


**ANEXO D. FOTOGRAFÍAS DE MODIFICACIÓN ORGANICA DE LA
ARCILLA**

HEXADECILAMINA



ANEXO E. GRAFICA TORQUE



ANEXO F. CALCULOS PROPIEDADES MECÁNICAS

- **Esfuerzo Máximo o Esfuerzo a la fluencia (Mpa).**

$$E_{m\acute{a}x} = \frac{Fuerza (KN)}{Area}$$

- **Elongación a carga máxima o a la fluencia (%).**

$$e(\%) = \frac{Longitud\ punto - punto}{50} * 100$$

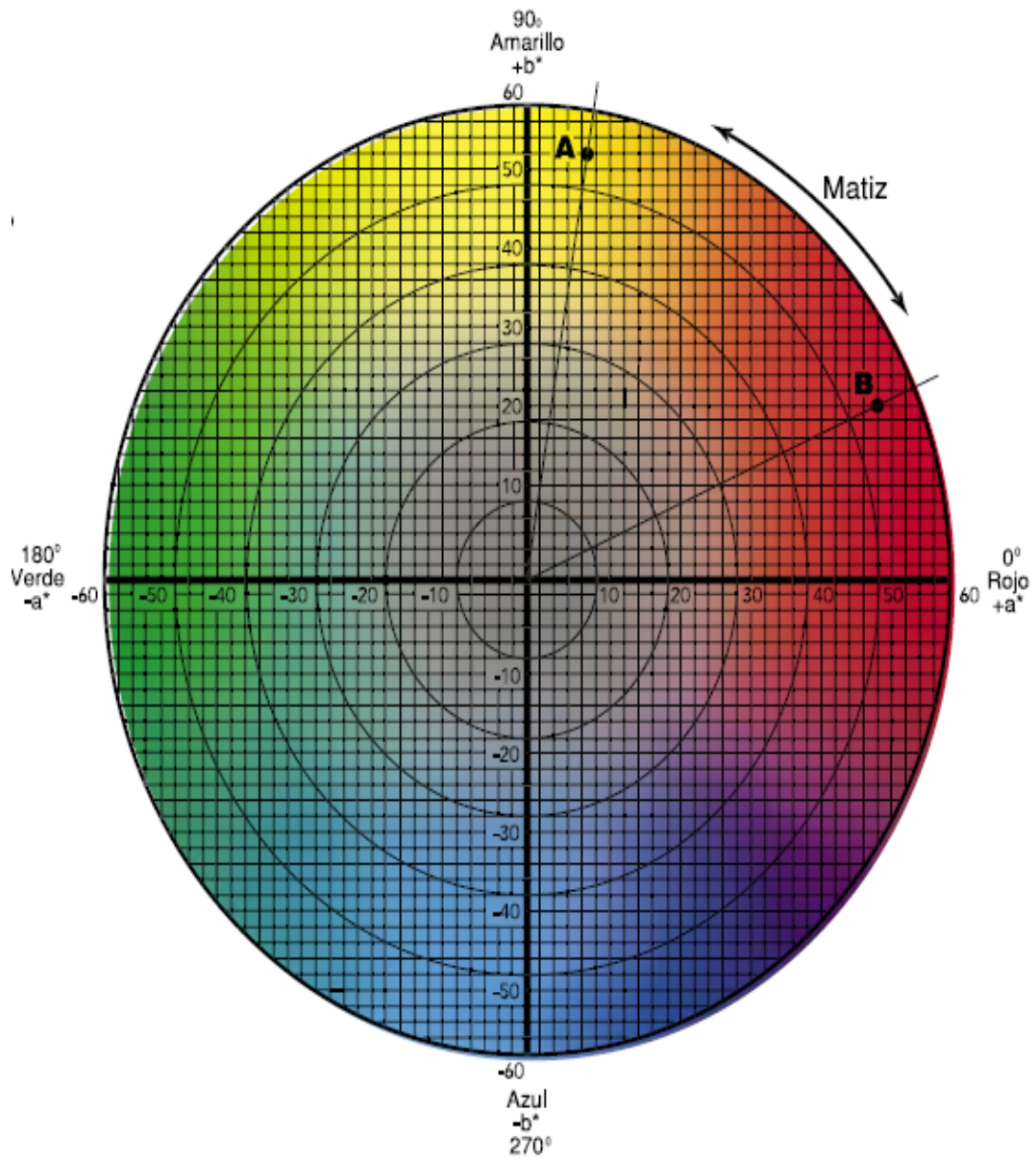
- **Esfuerzo a la ruptura (Mpa).**

$$E_{rupt} = \frac{Carga\ \acute{u}ltima}{Area}$$

- **Elongación a ruptura (%).**

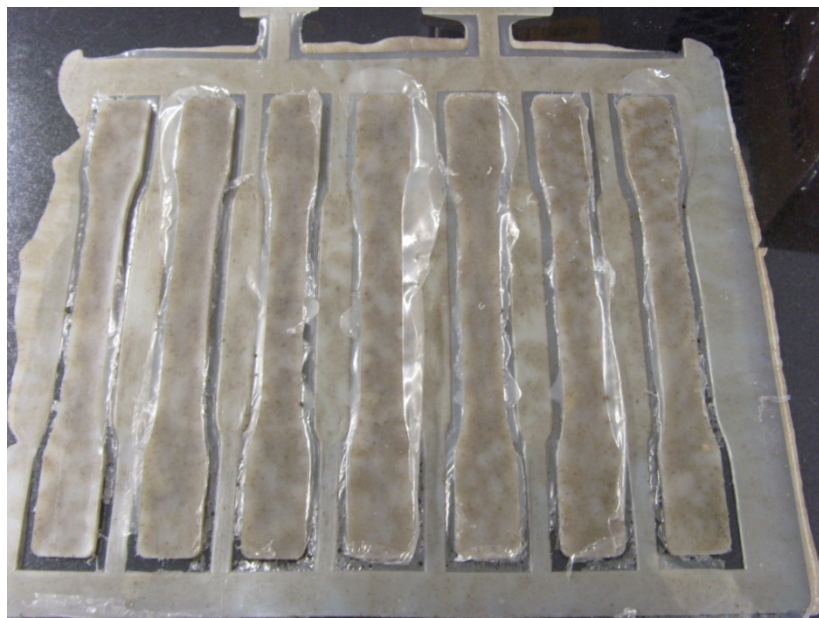
$$erup(\%) = \frac{Longitud\ final}{50} * 100$$

ANEXO G. DIAGRAMA COORDENADAS DE COLOR



**ANEXO H. REGISTRO FOTOGRÁFICO DE LAS PROBETAS DE
MATERIAL COMPUESTO CON Y SIN PIGMENTO**

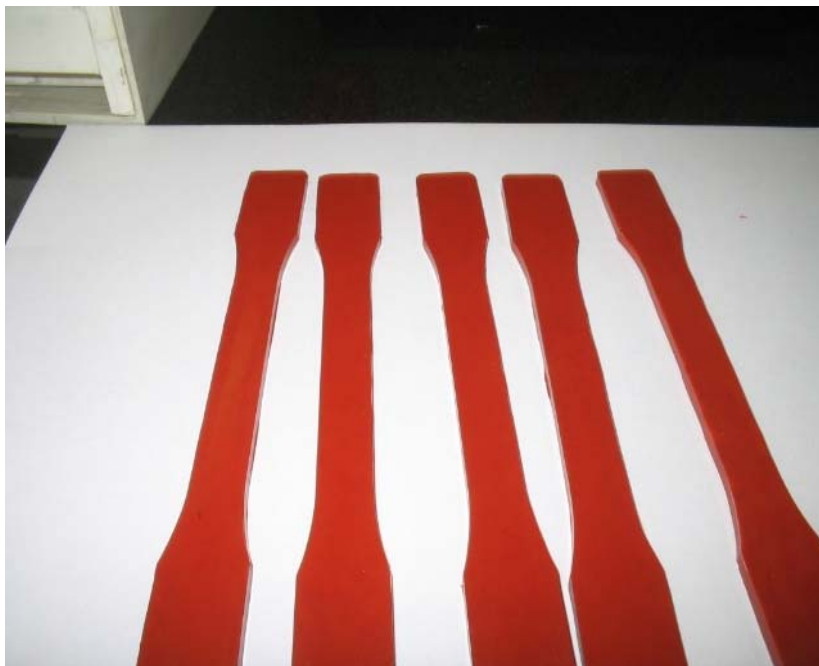
Probetas Material compuesto PEAD/A.M



Probetas Material compuesto PEAD/A.M pigmentado con Masterbatch



Probetas Material compuesto PEAD/A.M pigmentado con óxido de hierro



ANEXO I. REGISTRO FOTOGRÁFICO PRUEBA DE FLAMABILIDAD

PEAD

PEAD/A.M



MATERIAL COMPUESTO



**MATERIAL COMPUESTO PEAD/A.M
PIGMENTADO OXIDO DE HIERRO
PEAD/A.M**

MATERIAL COMPUESTO

PIGMENTADO CON

MASTERBATCH

