CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

TESIS

ESTUDIO DEL EFECTO DE LA MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE CARGAS NANOMÉTRICAS SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS Y ESTABILIDAD TÉRMICA DE NANOCOMPUESTOS DE PVC ENTRECRUZADOS.

Presentada por:

LORENA ELIZABETH LEOS ORTIZ

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN TECNOLOGIA DE POLIMEROS

Asesores

Isaura Gpe. Yáñez Flores (Depto. Procesos de Transformación).

Oliverio Rodríguez Fernández (Depto. Materiales Avanzados).

Saltillo, Coahuila Noviembre 2011

INDICE.

INDICE DE FIGURAS. **III**

INDICE DE TABLAS. **IV**

1 INTRODUCCION. **1**

2 ANTECEDENTES. **2**

2.1 Generalidades de PVC **2**
2.1.1 Clasificación general. 3
2.1.2 Métodos de Producción. 3
2.1.3 Propiedades (ventajas/limitaciones). 6
2.1.4 Aplicaciones. 9
2.1.5 Usos Generales 10

2.2 Formulaciones de PVC. **10**

2.3 Cargas. **15**
2.3.1 Clasificación y tipo de cargas. 15
2.3.2 Características de las cargas. 18
2.3.3 Cargas más utilizadas para el PVC. 21
2.3.4 Carbonato de calcio. 21
2.3.5 Cargas nanométricas. 23
2.3.6 Métodos de incorporación de las cargas a la matriz polimérica. 23
2.3.7 Modificación superficial de cargas. 24
2.3.8 Principales razones para tratar las cargas. 24
2.3.9 Métodos de modificación superficial. 27

2.4 Métodos de entrecruzamiento de PVC. **28**
2.4.1 Entrecruzamiento de PVC. 28
2.4.2 Entrecruzamiento por irradiación. 29
2.4.3 Entrecruzamiento químico. 31
2.4.4 Métodos comerciales de entrecruzamiento. 36

2.5 Ventajas y limitaciones durante la modificación química de polímeros. **38**

3 HIPOTESIS. **39**

4 OBJETIVO GENERAL. **41**

5 PARTE EXPERIMENTAL. 41

5.1 Materiales y reactivos. 41

5.2 Diagrama de metodología experimental. 43

5.3 Modificación de carbonato de calcio. 44

5.4 Formulaciones. 44

5.5 Preparación de muestras. 46

5.6 Tratamiento térmico. 48

5.7 Caracterización de muestras. 49

5.7.1 Análisis Infrarrojo (IR). 49
5.7.2 Contenido de insolubles. 49
5.7.3 Análisis termogravimétrico (TGA). 50
5.7.4 Análisis Termomecánico (TMA). 50
5.7.5 Análisis Mecánico Dinámico (DMA). 51
5.7.6 Pruebas de impacto. 52
5.7.7 Pruebas de tensión 53
5.7.8 Microscopia electrónica de barrido. 54

6 RESULTADOS Y DISCUSIONES. 56

6.1 Análisis de infrarrojo. 57
6.1.1 Pruebas preliminares de modificación de carga 57
6.1.2 Modificación del Carbonato de Calcio. 58

6.2 Contenido de Insolubles. 58

6.3 Análisis Termogravimétrico TGA. 61

6.4 Análisis Termomecánico TMA. 65

6.5 Análisis Dinámico Mecánico DMA. 67

6.6 Resistencia al Impacto. 72

6.7 Resistencia a la Tensión a alta temperatura. 74

6.8 Microestructura - STEM. 78

7 CONCLUSIONES 79

8 TRABAJO A FUTURO 80

9 ANEXOS. 81

10 BIBLIOGRAFIA 87

INDICE DE FIGURAS.

ANTECEDENTES.

Figura 2. 1. Proceso de polimerización por suspensión. 4
Figura 2. 2. Proceso de polimerización por emulsión. 4
Figura 2. 3. Morfología y tamaño de partícula. 20
Figura 2. 4. Dos partículas de diferente forma, pero diámetro esférico equivalente. 20
Figura 2. 5. Formas de partícula. 21
Figura 2. 6. Tipos de modificadores superficiales. 25
Figura 2. 7. Mecanismo de reacción. 32

PARTE EXPERIMENTAL.

Figura 5. 1. 3-aminopropiltrietoxisilano. 42
Figura 5. 2. Diagrama de metodología experimental. 43
Figura 5. 3. Diagrama de un extrusor. 47
Figura 5. 4. Formas de las muescas. 52
Figura 5. 5. Diagrama de prueba de impacto. 53

RESULTADOS Y DISCUSIONES.

Figura 6. 1. Espectros IR de carbonatos micrométricos y nanométricos modificados 57
Figura 6. 2. Espectros IR de $CaCO_3$ nanométrico modificado y sin modificar. 58
Figura 6. 3. Contenido de insolubles en muestras con 7.5 phr de $CaCO_3$ nanométrico, 60
Figura 6. 4. Termograma de TGA para muestras con carga nanométrica. 62
Figura 6. 5. Coloración de muestras analizadas por TGA. 63
Figura 6. 6. Primera pérdida observada durante el análisis de TGA 64
Figura 6. 7. TMA de muestra con carga nanométrica (blanco), sin silano. 65
Figura 6. 8. TMA muestras nanométricas. 7.5 phr de carga. 67
Figura 6. 9. DMA de muestra con carga nanométrica (blanco), sin silano. 68
Figura 6. 10. DMA. módulo elástico de muestras nanométrica 70
Figura 6. 11. DMA. módulo elástico de diferentes contenidos carga nanométrica 71
Figura 6. 12. Resistencia al impacto de formulaciones con 7.5 phr de carga nanométrica 73
Figura 6. 13. Resistencia al impacto de formulaciones con diferentes contenido de carga. 73
Figura 6. 14. Resistencia a la tensión a alta temperatura. muestras con 7.5 phr de $CaCO_3$ 76
Figura 6. 15. Resistencia a la tensión a alta temperatura. muestras con 3.75 phr $CaCO_3$ 77
Figura 6. 16. Muestra nanométrica con carga modificada y sin entrecruzar. 78

INDICE DE TABLAS.

ANTECEDENTES.

Tabla 2. 1. Propiedades generales de compuestos de PVC. 6
Tabla 2. 2. Propiedades mecánicas reportadas para compuestos de PVC 8
Tabla 2. 3. Tipos de aditivos para el PVC. 11
Tabla 2. 4. Clasificación de algunas cargas. 16
Tabla 2. 5. Cargas y sus funciones. 17

PARTE EXPERIMENTAL.

Tabla 5. 1. Pruebas preliminares para modificación de $CaCO_3$ 44
Tabla 5. 2. Formulación de referencia (blanco) 45
Tabla 5. 3. Concentración de datos. 46
Tabla 5. 4. Formulación a menor contenido de $CaCO_3$ 46

RESULTADOS Y DISCUSIONES.

Tabla 6. 1. Nomenclatura de muestras. 56
Tabla 6. 2. Contenido de insolubles en muestras con 7.5 phr de carga nanométrica 59
Tabla 6. 3. Resultados de TGA de muestras sin entrecruzar. 61
Tabla 6. 4. Resultados de TGA de muestras entrecruzadas. 62
Tabla 6. 5. Cambio de dimensión o deformación de muestras con 7.5 phr 66
Tabla 6. 6. Temperatura de reblandecimiento de muestras con 7.5 phr 66
Tabla 6. 7. DMA de muestrascon dos diferentes contenidos de $CaCO_3$ nanométrico. 69
Tabla 6. 8. DMA de muestra sin $CaCO_3$ 69
Tabla 6. 9. Resistencia al impacto de muestras con diferentes contenidos de $caco_3$ 72
Tabla 6. 10.Resistencia al impacto de muestra sin carga. entrecruzada y sin entrecruzar. 72
Tabla 6. 11.Resistencia a la tensión y elongación para muestras con 7.5 phr de $CaCO_3$ 74
Tabla 6. 12.Resistencia a la tensión y elongación para muestras con 3.75 phr de $CaCO_3$ 74

Introducción

1 INTRODUCCION.

El Policloruro de Vinilo (PVC) es uno de los termoplásticos más ampliamente utilizado debido a su bajo costo, adecuada procesabilidad, resistencia química, etc. Sin embargo, presenta ciertas deficiencias como baja resistencia al impacto y baja estabilidad térmica a las temperaturas de procesado, lo cual restringe su máxima temperatura de uso a, aproximadamente, 80 °C. Las irregularidades en la estructura química del PVC son la causa de la pobre estabilidad térmica del polímero [1-4]. Sin embargo, éstas juegan un importante papel en el entrecruzamiento químico (no degradativo) del PVC.

El PVC es un polímero sumamente versátil que permite la obtención de materiales rígidos y flexibles dependiendo de los componentes de la formulación, mostrando una procesabilidad adecuada y la posibilidad de obtener materiales con una amplia diversidad de propiedades. Esta versatilidad permite su uso en áreas diversas tales como: piezas inyectadas, manufactura de películas, tubería, recubrimiento de cable, pieles sintéticas, adhesivos, recubrimientos, pinturas, etc. Además algunas de las propiedades del PVC pueden ser modificadas o mejoradas mediante la utilización, en la formulación, de cargas y aditivos, agentes de espumado, sistemas de entrecruzamiento [5-10], etc.

El Carbonato de Calcio ($CaCO_3$) ha sido tradicionalmente utilizado como una carga reforzante para mejorar propiedades de materiales compuestos de PVC; se ha reportado su uso en tamaño micrométrico, nanométrico, micronizado y precipitado, etc. [12, 13-15]; sin embargo, se considera también de importancia explorar las posibilidades de utilizar, en el sistema PVC-carga, las cargas nanométricas modificadas superficialmente[11,12,15,16,] aprovechando la presencia de grupos funcionales que permitan una doble función: como carga reforzante y como agente en la reacción de entrecruzamiento químico. Esto representa una oportunidad para tratar de lograr un efecto sinergístico entre dos de las estrategias comúnmente utilizadas para la mejora de propiedades, en nuestro caso en el PVC-U (rígido): incorporación de nanopartículas inorgánicas y entrecruzamiento.

Antecedentes

2 ANTECEDENTES.

2.1 Generalidades de PVC

El PVC es el producto de la polimerización del monómero de cloruro de vinilo a Policloruro de vinilo, generalmente su polimerización es por adición. La resina que resulta de esta polimerización es la más versátil de la familia de los plásticos; pues además de ser termoplástica, a partir de ella se pueden obtener productos rígidos y flexibles. El PVC es producido por una variedad de técnicas como suspensión, emulsión, micro suspensión y masa. El PVC normalmente es un material blanco, de tamaño de partícula desde 5-400 micrómetros y densidad aparente de 0.5-0.8 g/cc.

En 1930 B.F. Goodrich Chemical descubre que el PVC absorbe plastificante y que al procesarse se transforma en un producto flexible. Este descubrimiento hizo posible el desarrollo comercial inicial. Posteriormente con el empleo de estabilizadores más adecuados se logró desarrollar el mercado del PVC rígido; estos dos importantes desarrollos permitieron que el PVC se convirtiera en el termoplástico más versátil e importante del mercado mundial. [19] Debido a la estabilidad térmica relativamente pobre del PVC y su alta viscosidad de fundido es difícil procesarlo, por lo tanto es necesaria la incorporación de aditivos lo cual permite obtener un amplio intervalo de propiedades para satisfacer una amplia gama de aplicaciones.

El PVC es termoplástico, es decir tiene la propiedad de reblandecerse o fundirse repetidas veces. El PVC es de estructura amorfa; debido a su falta de orden a escala molecular, muestra características de estabilidad dimensional arriba de la temperatura de transición vítrea (Tg): bajo encogimiento, resistencia al impacto y buena transparencia. La Tg es la temperatura por arriba de la cual un polímero vítreo, suaviza en una fase hulosa, indicando que las regiones amorfas ganaron suficiente energía térmica para comenzar a deslizarse unas sobre otras. La Tg del PVC es de 80 °C. El PVC no presenta punto de fusión, pero en el intervalo de temperaturas de 170-180°C presenta cambios significativos.

Las propiedades del PVC se ven influenciadas por su peso molecular y su distribución de peso molecular. Los compuestos del PVC se basan en la combinación de los aditivos que participaron en la formulación. La convención para establecer la concentración de aditivos en una formulación se basa en partes por cada 100 partes de resina de PVC (phr). Dependiendo del tipo de PVC y de los aditivos, el compuesto antes de la gelación se encuentra normalmente en forma de polvo al cual se le denomina como mezcla seca ("dry blend").

Compuestos de PVC formulados usando plastificantes, dan lugar a materiales flexibles, usualmente llamados PVC plastificado (PVC-P). Compuestos a base de mezclas secas sin plastificantes, para aplicaciones rígidas, se conocen como PVC rígido (PVC-U). [18]

2.1.1 Clasificación general.

El PVC puede clasificarse de cuatro maneras:

- → *Por su método de producción:* Suspensión, Emulsión, Micro suspensión y Masa,
- → *Peso Molecular:* Alto, Medio y bajo
- → *Tipo de Monómeros:* Homopolímeros y Copolímeros
- → *Formulación:* Rígido y Flexible.

2.1.2 Métodos de Producción.

Las resinas de PVC se pueden producir mediante cuatro procesos diferentes:

- → Suspensión
- → Emulsión
- → Micro suspensión
- → Masa

Suspensión.

El PVC polimerizado por suspensión (S-PVC) (figura 2.1). El VCM es polimerizado a gran escala en reactores en lotes (batch) en la presencia de agua, iniciadores (peróxidos orgánicos) los cuales son solubles en VCM y un coloide para estabilizar la suspensión. Otros aditivos son los reguladores de pH. Las gotas de monómero líquido se convierten progresivamente en partículas de PVC sólido poroso. El VCM sin reaccionar se separa por centrifugación. El polímero se seca, en un lecho fluidizado. Esta polimerización da lugar a partículas de tamaño entre 100-150 μm. Las partículas son de forma compleja e irregular. Se usa principalmente para aplicaciones rígidas y flexibles.

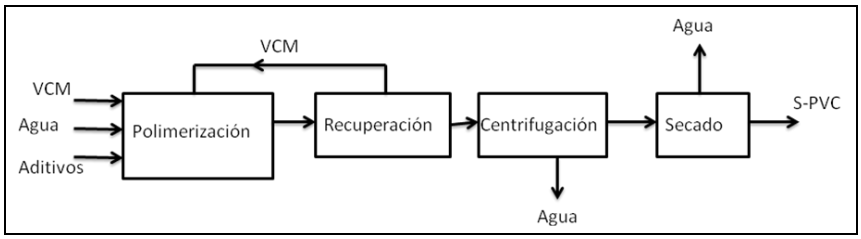


Figura 2. 1. Proceso de polimerización por suspensión.

Emulsión.

La polimerización por emulsión E-PVC (figura 2.2) se lleva a cabo en una autoclave donde el VCM es polimerizado en la presencia de agua, un iniciador soluble en agua y un emulsificante (surfactantes aniónicos). Se obtiene una dispersión estable de partículas finas de PVC en agua. El PVC es separado del agua por evaporación. Como la resina retiene la mayor parte del emulsificante, esto confiere propiedades especiales al polímero como, mejora en la estabilidad térmica y facilidad de procesamiento. Las partículas que se obtienen son sólidas, de superficie esférica lisa que se agrupan en forma de agregados irregulares de tamaño de partícula de 40-50μm. Cuando estas resinas se mezclan con plastificantes, se produce plastisol.

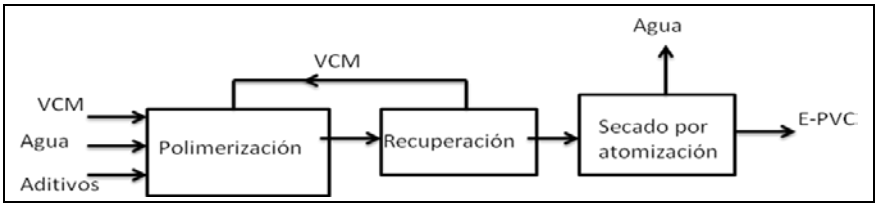


Figura 2. 2. Proceso de polimerización por emulsión.

Micro suspensión.

La micro suspensión de PVC es producida cuando el CVM es mezclado en un reactor con agua, en iniciador soluble en VCM y un emulsificador. Estos componentes se homogenizan antes de colocarse en el autoclave. Las gotitas se recubren de surfactante el cual estabiliza la reacción. La iniciación y polimerización se produce dentro de las gotas. Al finalizar la polimerización, la autoclave contiene una dispersión estable de partículas finas de PVC en agua. Los pasos a seguir para obtener el producto final son similares a procesos de polimerización en emulsión. La polimerización por micro suspensión de PVC es usada para producir plastisoles y pastas junto con E-PVC.

Masa.

La polimerización en masa de VCM se realiza en 2 etapas. En la primera (pre-polimerización) es necesaria una vigorosa agitación para obtener la distribución de tamaño de partícula deseada. Se carga el monómero e iniciador y ocurre la polimerización hasta un 10% de conversión en el tiempo que se forman partículas dispersas en la masa de VCM. En la segunda etapa (polimerización) el material es agitado lentamente y se adiciona más monómero e iniciador.

La polimerización continúa aproximadamente hasta el 20 % de conversión al tiempo que todo el líquido de VCM es absorbido dentro de la estructura porosa dejando solo un polvo seco. La polimerización continua hasta un 70-90 % de conversión y el monómero que no reaccionó se recupera. El tamaño de partícula está en un intervalo similar al del polímero de suspensión pero las partículas tienen formas altamente esféricas, con alta densidad aparente. El uso principal de estos materiales está relacionado a su alta transparencia y buenas propiedades de plastificación. [17-18]

2.1.3 Propiedades (ventajas/limitaciones).

El PVC sin modificar, es duro, quebradizo y tiene pobre estabilidad al calor en comparación a otros termoplásticos, lo que hace que no se utilice nunca sin modificar. Cuando la proporción del plastificante es baja, los compuestos de PVC se queman lentamente y tienden a ser auto extinguible. La alta temperatura de ignición es una de sus ventajas. Las propiedades finales del compuesto están en función de la resina y de las condiciones de composición. Propiedades como retardancia a la flama, resistencia a la intemperie, excelente claridad y buena resistencia a la flexión son cualidades que tiene el PVC. Sus limitaciones son que al degradarse a altas temperaturas, es corrosivo para los equipos de proceso, tiene alta densidad y es susceptible a solventes. La tabla 2.1 nos da una idea general de las propiedades de compuestos de PVC.

Tabla 2. 1. Propiedades generales de compuestos de PVC [19]

Propiedad	PVC rígido	PVC Plastificado
Densidad	1.4 g/cc	1.1-1.7 d/cc
Calor especifico	0.9 J/g °K	-
Temperatura de flexión.	78 °C	-
Coeficiente de expansión lineal.	$5x10^{-5}$ °C	-
Cte. dieléctrica 30 °C 60cps	3.7	5.85
F. de disipación 30 °C 60 cps	1.25%	-
Distorsión al calor a 30 kg	8 °C	-
Conductividad térmica	$3.94*10^{-4}$ °C	-
P. de ablandamiento Vicat	-	58 °C

Propiedades químicas.

La polimerización por adición del PVC da lugar al arreglo cabeza-cola del conjunto de unidades de cloruro vinilo con una estructura helicoidal de unidades repetitivas $(\text{-}CH_2\text{-}CHCl\text{-}CH_2\text{-}CHCl\text{-})_n$. La alta rigidez de la cadena, resultado de su alta electronegatividad debida al cloro, da lugar a un polímero rígido. Por otro lado el cloro separa las cadenas poliméricas provocando menor cohesión entre ellas e incrementando el movimiento molecular durante la plastificación. Las moléculas de PVC muestran bajo grado de ramificación que va desde 0.5-20 ramificaciones por cada 1000 átomos de carbono.

El PVC es ligeramente cristalino (2-10 %), principalmente sindiotáctico, pero con un grado bajo de orden que solo forma cristales pequeños. La cristalinidad está influenciada por el tratamiento térmico y se puede incrementar mediante la polimerización a bajas temperaturas. El átomo de cloro le proporciona la propiedad de auto extinguirse pero afecta adversamente la estabilidad térmica. El PVC es inestable al calor y a la luz, pierde cloruro de hidrógeno mediante una reacción autocatalítica. Se forma HCl durante la degradación siendo este el causante de los problemas de corrosión. El PVC es no higroscópico. Es soluble en ciclohexanona, dimetil formamida, nitrobenceno, tetrahidrofurano (THF).

Peso molecular.

El peso molecular del PVC se expresa normalmente como el valor K el cual se calcula en base a la medición de la viscosidad. El disolvente, la concentración y la temperatura de la prueba afecta el resultado. El peso molecular del PVC se encuentra en el intervalo de Mw 40,000-480,000 y Mn 20,000-92,000 los cuales corresponden a un valor K en un intervalo de 45-83. La distribución del peso molecular Mw/Mn del PVC comercial está entre 1.9 – 5.2. El peso molecular del PVC se ve afectado por la temperatura de polimerización.

Propiedades térmicas.

El PVC es en su mayoría amorfo por lo que no presenta punto de fusión cristalina. La temperatura de degradación del PVC depende de muchos parámetros como, peso molecular, tamaño de partículas pequeñas, cantidad de partículas porosas y no porosas, impurezas, etc. El PVC usualmente se degrada a temperaturas aproximadas a 195 °C. Su temperatura de servicio está entre 65-80 °C. El valor del calor especifico es de aproximadamente 0.25 cal/g °C y su conductividad térmica a 23 °C es de 0.12-0.25 W/m °K.

Densidad.

La densidad del PVC depende del proceso de producción. La densidad del PVC rígido comercial está entre 1.3- 1.41 g/cc, la cual es relativamente alta en comparación a otros termoplásticos. La densidad se ve influenciada por el grado de cristalización. Tanto la temperatura de polimerización como la historia térmica del PVC afectan su densidad.

Propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas del PVC dependen de las propiedades de los componentes. En la tabla 2.2 se muestra algunas de las propiedades mecánicas típicas del PVC.

Tabla 2. 2. Propiedades mecánicas reportadas para compuestos de PVC [19]

	PVC rígido	**PVC plastificado**
Resistencia tensil psi	5000-9000	1500-3500
% de Elongación	2-40	200-450
Resistencia a la compresión psi	8000-13000	900-1700
Resistencia al Impacto IZOD ft-lb/in	0.4-20	Varia
R. a la compresión psi	8000-13000	900-1700
Dureza	65-85 Shore D	50-100 Shore A
Flexural yield strength psi	10,000-16,000	-

Procesabilidad.

El PVC rígido es adecuado para extrusión, moldeo por inyección, calandreo y soplado de botellas. Tal vez se dificulte la fabricación de secciones gruesas debido a la alta viscosidad aparente del PVC rígido. La temperatura de proceso depende del tipo de PVC y se encuentra en un intervalo de 140-185 °C. La contracción del PVC rígido es de alrededor de 0.6% (0.004 in/in). La viscosidad aparente normalmente se reduce al aumentar la velocidad de corte (comportamiento no Newtoniano). Para moldeo por compresión, el intervalo de presión es de 55-140 kg/cm^2. El PVC plastificado es adecuado para moldeo por inyección, extrusión, o calandreo. En plastisoles normalmente se utiliza la inmersión, difusión y espumado. [19]

Ventajas del PVC

- Propiedades eléctricas y de aislamiento en un amplio intervalo de temperaturas.
- Excelente durabilidad y tiene aproximadamente una vida útil de 40 o más años.
- Resistencia a la abrasión.
- Buenas propiedades mecánicas (rigidez y/o buena resistencia al impacto).
- Resistencia al fuego. (ignifugo por naturaleza).
- Es resistente a la acción de químicos, corrosión, y abrasión.
- Bajo Costo y Reciclable.
- Versatilidad.- materiales rígidos y flexibles.

Limitaciones.

Se degrada a temperaturas elevadas. Puede corroer equipos de proceso. Poca resistencia a altas temperaturas y cambios en la tonalidad de los colores ante la exposición a luz UV. No se puede trabajar expuesto al ambiente, pues los rayos del sol pueden menguar su resistencia y durabilidad. Deben enterrarse para evitar daños por impacto de elementos pesados.

2.1.4 Aplicaciones.

Construcción

- Aislamiento de cables y alambres
- Perfiles (puertas y ventanas)
- Ductos y tuberías
- Revestimiento de tejados, losetas.

Juguetes.

- Muñecas, juguetes playeros, pelotas
- Piscinas para niños
- Algunos artículos para el cuidado del bebé

Automóviles

- Paneles para puertas, tableros, asientos.
- Recubrimiento de cables eléctricos
- Filtros para aire y aceite

Empaque

- Garrafones y botellas para agua purificada, aceite comestible, farmacéuticos, cosméticos, etc.
- Película para empaque de carne, frutas y vegetales.
- Empaque rígido para medicinas y productos diversos.

Medicina

- Guantes quirúrgicos
- bolsas para suero y sangre.
- Tubos

Electricidad y Electrónica

- Recubrimiento para cable eléctrico, de uso doméstico, telefonía e industria.

2.1.5 Usos Generales

- Agricultura: tuberías para riego, mangueras, película para invernadero.
- Mobiliario: muebles para casa habitación, oficina y jardín.
- Calzado: zapatos, suelas para tenis, botas para jardín e industriales, sandalias.

2.2 Formulaciones de PVC.

Antes de ser transformado el PVC en el producto final, debe mezclarse con diversos aditivos, los cuales influyen o determinan algunas de las propiedades, como sería el caso de las propiedades mecánicas, estabilidad a la luz solar, el color, grado de transparencia y propiedades eléctricas.

En los materiales a base de PVC se utilizan los aditivos funcionales, como son, estabilizadores térmicos, lubricantes, entre otros. En el caso del PVC flexible se utilizan además plastificantes. Los aditivos opcionales pueden ser: ayudas de proceso, modificadores de impacto, estabilizadores UV, retardante a la flama, cargas minerales, pigmentos, biocidas, agentes espumantes, entre otros. [17] La tabla 2.3 muestra los diferentes tipos de aditivos que se utilizan para una formulación de PVC.

Tabla 2. 3. Tipos de aditivos para el PVC. [17]

Aditivos.	
Estabilizadores térmicos	Modificadores de impacto
Plastificantes	Modificador de viscosidad
Lubricantes	Agente antiestático
Cargas	Ayudas se proceso
Pigmentos	Retardante de flama
Antioxidantes	Biocida
Agente adhesivo	Absorbedores de rayos UV

Estabilizadores térmicos.

Es el único aditivo imprescindible en la formulación del PVC, éste evita la descomposición del PVC por degradación térmica durante el procesamiento. Tiene influencia en las propiedades físicas del PVC. Estos estabilizadores térmicos suelen estar dispersos en un coestabilizante de naturaleza orgánica (esteres epoxidados y fosfitos).

Tipos de estabilizadores térmicos.

- **Estabilizadores de plomo.** Son los más utilizados por su bajo costo. Representa el 75 % del total, para las aplicaciones de PVC. (sulfato tribásico de plomo, estearato de plomo entre otros). Las ventajas de utilizar este tipo de estabilizadores son; excelente estabilidad térmica, buenas propiedades eléctricas, amplio intervalo de procesabilidad, etc.

- **Estabilizadores orgánicos a base de estaño.** Cuando se requiere una buena resistencia a los efectos atmosféricos exteriores, se usa este tipo de estabilizadores en forma de maleatos o carboxilatos.

- **Jabones metálicos a base de sales de Calcio/zinc.** Se emplean desde hace más de 20 años este tipo de estabilizadores. El uso de estos estabilizadores da lugar a productos con alto grado de transparencia, buenas propiedades mecánicas y eléctricas. Estos estabilizadores son los más complejos y caros.

- **Estabilizadores a base de Bario/zinc.** En su mayoría son líquidos, jabones metálicos y se presentan bajo la forma de carboxilatos. Los hay sólidos, pero también precisan de coestabilizadores para maximizar su acción, como en el caso de los de calcio/zinc.

- **Estabilizadores a base de cadmio.** El uso de estos estabilizadores ha desaparecido en Europa. Se presentaba bajo la forma de estearato o laureato. Se ha sustituido por los estabilizadores a base de Bario/zinc.

Plastificantes.

Los plastificantes le confieren al PVC características de flexibilidad, resiliencia y procesabilidad. Para elegir un plastificante hay que considerar las propiedades finales que requiere el producto terminado. Los plastificantes poliméricos son menos eficaces que los monoméricos. Cuando se requieren características de retardancia a la flama, se utilizan fosfatos de alquilo o de alquil arilo. Por lo general son líquidos. Pueden ser ésteres dibásicos, alifáticos o aromáticos, diésteres glicólicos derivados de ácidos monobásicos, poliésteres lineales, glicéridos epoxidados e hidrocarburos aromáticos de monoésteres, así como hidrocarburos alifáticos clorados.

Lubricantes.

La lubricación está muy relacionada a la estabilización, sobre todo para el procesado del PVC rígido, donde la degradación es crítica, debido a que no lleva plastificante. Existen 3 tipos de lubricantes:

1. **Lubricantes internos.** Facilitan el movimiento de las cadenas poliméricas. Esta lubricación se obtiene mediante el uso del ácido esteárico, estearatos metálicos u ésteres de ácido graso. Contribuyen a bajar las viscosidades del fundido y a reducir la fricción entre las moléculas.

2. **Lubricantes externos.** Reducen el grado de fricción entre el polímero y las partes del equipo de proceso. Los constituyen principalmente las ceras de polietileno, parafinas, etc. Funcionan emigrando a la superficie, donde reducen la fricción del plástico fundido y las paredes metálicas del extrusor, calandra, etc. Esta particularidad se utiliza para impartir propiedades finales, como la anti-adherencia o no pegajosidad.

3. **Lubricantes internos/externos.** Estos tienen una combinación de los dos lubricantes anteriores.

Ayudas de proceso.

Se utilizan principalmente en la formulación de compuestos rígidos. Son aditivos que ayudan durante el procesado pero de forma distinta a los lubricantes. Las ayudas de proceso Mejoran el comportamiento elástico del fundido. Existen dos grupos de polímeros usados como ayuda de proceso, Copolímeros basados en estireno y basados en metil metacrilato. Tienen pesos moleculares más altos que el PVC, estas cadenas largas se consideran ayuda para mantener junta la estructura del fundido del PVC suavizando la concentración de esfuerzos. Además ayudan a acelerar la velocidad de plastificación.

Modificadores de impacto.

Permiten aumentar la resistencia al impacto de los compuestos rígidos, se crea una interfase donde el elastómero entra en la resina y actúa como un absorbedor de impacto en el proceso de absorción y disipación de energía. También se utilizan en compuestos flexibles, con el fin de retener los grabados hechos durante las operaciones de post-formado. Los modificadores de impacto pueden ser; ABS, polietileno clorado, acrilato de butadieno, estireno, acrílicos, etc.

Rellenos

Se utilizan principalmente con el fin de reducir costos, impartir opacidad y modificar algunas propiedades finales, como la resistencia a la abrasión, al rasgado, etc. Las cargas son por lo general inertes, inorgánicas y minerales; una de las más utilizadas es el carbonato de calcio, existen además silicatos, como la arcilla, caolín, talco y asbesto.

Pigmentos.

El uso de pigmentos es con fines decorativos. Hay pigmentos metálicos de aluminio, cobre, oro y bronce. También se emplean colorantes con el mismo objetivo.

Espumantes.

Se utilizan para formar productos de baja densidad, con efectos y propiedades celulares. Se utilizan en recubrimientos de tela para tapicería. Principalmente se emplean en plastisoles. Existen dos tipos de métodos para espumar formulaciones de PVC: la química y la mecánica.

- *Espuma química.* Se utiliza un producto químico orgánico, a cierta temperatura desprende dióxido de carbono y forma la burbuja. Se utiliza el bicarbonato de sodio entre otros.
- *Espuma mecánica.* Su producción es exclusivamente con plastisoles. Consiste en bajar la tensión superficial de manera que con la agitación enérgica se forma la espuma. Este proceso es prácticamente nuevo.

Antiestáticos.

Los agentes antiestáticos se añaden a la formulación de PVC, para evitar la acumulación de cargas de electricidad estática, que podría conducir a una descarga eléctrica. Estos agentes pueden reducir la carga actuando como lubricantes o proporcionando un camino conductor para la disipación de cargas. En su mayoría son higroscópicos y hacen que se forme una película fina de agua sobre la superficie del polímero. Como agentes antiestáticos se pueden mencionar; compuestos de amonio cuaternarios, las hidroxialquilaminas, fosfatos orgánicos, derivados de alcoholes polihídricos como el sorbitol y los esteres de glicol de ácidos grasos.[59]

Absorbedores de rayos ultravioleta.

La región de los rayos UV tiene una energía de activación suficiente para romper los enlaces del PVC. Es por este motivo que el material se envejece, se amarillenta, es decir se degrada. Al utilizar este tipo de aditivos, retardamos estos efectos negativos del material. Los absorbedores más utilizados son las benzofenonas y los derivados del ácido salicílico.

2.3 Cargas.

Debido al crecimiento en el consumo de plásticos, se requieren en aplicaciones cada vez más especializadas o exigentes, tratando de satisfacer mayores requerimientos de desempeño se ha recurrido a diferentes estrategias: incorporación de cargas o reforzantes, entrecruzamiento, mezclas de polímeros, etc. [25]

Las cargas son principalmente sólidos o materiales fibrosos, químicamente inertes, que se incorporan en las composiciones plásticas para modificar las propiedades o reducir el costo. [24] Como ejemplos de éstas podemos mencionar al negro de humo que se utiliza como protector de rayos UV, el hidróxido de magnesio que se utilizan como retardante a la flama, la wollastonita que se utiliza como reforzante para algunos termoplásticos y el carbonato de calcio que es una de las cargas más económicas y de las más utilizadas en formulaciones de PVC.

El uso de refuerzos (cargas) generalmente aumenta el módulo. Por lo que la modificación de las propiedades mecánicas se considera su principal función. La presencia de cargas además afecta significativamente la expansión térmica, transparencia, estabilidad térmica, etc. En ocasiones la carga puede constituir hasta el 70 % del volumen total del compuesto. [25]

2.3.1 Clasificación y tipo de cargas.

Una carga es una partícula sólida que puede ser orgánica e inorgánica, de forma irregular, laminar, esférica, cilíndrica o de bloque, que se usa a diferentes volúmenes en la composición de plásticos. Generalmente, las concentraciones de las cargas son de más del 5% en volumen.

Las cargas tienen una diversidad de estructuras químicas, formas, tamaños y de propiedades diferentes. En la tabla 2.4 se muestra la clasificación de las cargas para plásticos. [25]

Tabla 2. 4. Clasificación de algunas cargas. [25]

Familia química.	**Ejemplos.**
Inorgánicos.	
Óxidos	Vidrio (fibras, esferas, esferas huecas), MgO, SiO_2, Sb_2O_3, Al_2O_3
Hidróxidos	$Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$
Sales	$CaCO_3$, $BaSO_4$, $CaSO_4$, fosfatos.
Silicatos	Talco, mica, caolín, wollastonita, montmorillonita, nanoarcillas, asbestos
Metales	Boro, acero
Orgánicos	
Carbón, grafito	Fibras de carbón, nanotubos de carbón, negro de humo, etc.
Polímeros naturales	Fibras de celulosas, lino, algodón, almidón, etc.
Polímeros sintéticos	Poliamida, poliéster, fibras de poli vinil alcohol

Dentro de la clasificación de las cargas encontramos algunos aditivos, los cuales son cargas clasificadas según la función específica que desempeñan en el compuesto. Como la habilidad para modificar las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas, así como la retardancia a la flama, características de proceso, permeabilidad, o costo de formulación. A continuación se clasifican las cargas de acuerdo a algunas de sus funciones primarias:

- Modificadores de propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas.
- Retardante de flama.
- Ayudas de proceso.
- Modificadores de superficie.

Una sola carga no proporciona todos estos beneficios, si no que cada tipo de carga promueve algún beneficio. [26] La tabla 2.5 muestra las diferentes funciones que puede tener una carga.

Tabla 2. 5. Cargas y sus funciones. [26]

Función principal	***Ejemplo de cargas***	***Función adicional***	***Ejemplo de cargas***
Modificación de propiedades mecánicas.	*Alta relación de aspecto:* Mica, nano arcilla, nanotubos de carbón. *Baja relación de aspecto:* talco, $CaCO_3$, caolín, wollastonita.	Control de permeabilidad	*La reducen:* mica, talco, nanoarcillas. *La mejoran:* concentraciones de esfuerzo, $CaCO_3$, polímeros dispersados.
Mejora de retardancia a la flama.	Cargas hidratadas: $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$	Bioactividad	Regeneración ósea: hidroxiapatita, fosfato tricálcico.
Modificador de propiedades eléctricas y Magnéticas.	Conductividad y ferromagnetismo: metales, fibras y nanotubos de carbón, negro de humo y mica.	Degradabilidad	Cargas orgánicas: celulosa, almidón.
Modificación de propiedades superficiales	Antiblock, lubricante: sílica, $CaCO_3$, grafito.	Absorción de radiación.	Partículas metálicas, oxido de plomo.
Mejora en procesabilidad.	Tixotrópico: sílica coloidal, bentonita.	Mejora de estabilidad dimensional	Reduce la deformación: mica, partículas de relleno

2.3.2 Características de las cargas.

Costo.

La variación de precios depende del tipo de carga, por ejemplo en el caso del carbonato de calcio, depende de factores como el color, la pureza, tamaño de partícula y si esta tratado superficialmente. Otros factores:

- *Efectos de procesamiento:* el uso de cargas aumenta los costos de procesamiento, debido a que muchas veces se necesitan equipos diferentes para procesarlo. En algunos casos se tiene que considerar el efecto abrasivo de algunas cargas sobre el equipo de procesamiento.
- *Otros ingredientes:* se esperaría disminuir los costos al utilizar cagas, debido a que se utiliza menor cantidad de polímero, pero algunas cargas impactan negativamente, por ejemplo en la estabilidad térmica del polímero, desactivan antioxidantes, etc.

En general se considera que hay un ahorro en el costo al utilizar cargas, debido a que se reduce la cantidad de polímero a utilizar, pero solo en los casos en que la composición es la adecuada y no hay que introducir aditivos, lo cual aumentaría el costo.

Composición química.

La composición química de la carga determina sus propiedades físicas, lo que en algunos casos no tiene importancia para las propiedades finales del compuesto. La principal consideración es que el relleno no debe causar degradación en la matriz polimérica.

Gravedad especifica.

Muchos polímeros presentan un intervalo de gravedad especifica entre 0.9-1.4. Las cargas tienen una gravedad específica considerablemente alta en un intervalo de 2.3-2.8, por lo tanto la incorporación de cargas aumenta considerablemente la gravedad específica del compuesto final. Convirtiendo esto en una desventaja, pero hay algunos casos en los que la carga se utiliza para controlar la densidad.

Dureza.

Se prefieren los rellenos suaves, los más duros tienden a causar daños en la maquinaria y puede causar degradación cuando se usan junto con refuerzos de fibra de vidrio. Rellenos duros, como las sílicas cristalinas, se utiliza cuando se requiere resistencia a la abrasión. Se cree que los rellenos demasiado blandos causan fractura o delaminación bajo un esfuerzo, son causa de defectos críticos en algunos casos.

Propiedades térmicas.

Las principales propiedades térmicas son, calor especifico, conductividad térmica, coeficiente de expansión y estabilidad.

- *Calor específico:* el calor específico de la mayoría de las cargas y los polímeros es similar, por lo tanto hay poco efecto de esta propiedad en los compuestos.

- *Conductividad térmica:* la mayoría de las cargas tienen mayor conductividad térmica que los polímeros. Por lo tanto puede haber un aumento en la conductividad térmica del compuesto, lo que beneficia el proceso, reduciendo tiempos de ciclo.

- *Coeficiente de expansión térmica:* en la mayoría de las cargas este valor es menor en comparación a los polímeros. Por lo tanto la incorporación de cargas reduce significativamente este valor en el compuesto.

- *Estabilidad térmica:* las cargas deben permanecer estables a las temperaturas de procesamiento de los polímeros, que podrían llegar hasta los 350 °C. Debido a que las cargas permanecen estables a temperaturas mayores a ésta, esto no representa ningún problema.

Propiedades ópticas.

El color es la más importante de estas propiedades. Muchas de las cargas se escogen por ser incoloras, o blancas.

Tamaño y forma de partícula.

El tamaño y forma de la partícula son factores clave que determinan el comportamiento de las cargas en el polímero. El encontrar el tamaño y la forma de partícula adecuada es un gran desafío. Tal vez el mayor problema lo consiste en la formación de agregados y aglomerados que se pueden presentar. Lo cual depende directamente de la interacción entre las partículas. La figura 2.3 muestra la formación de agregados y aglomerados.

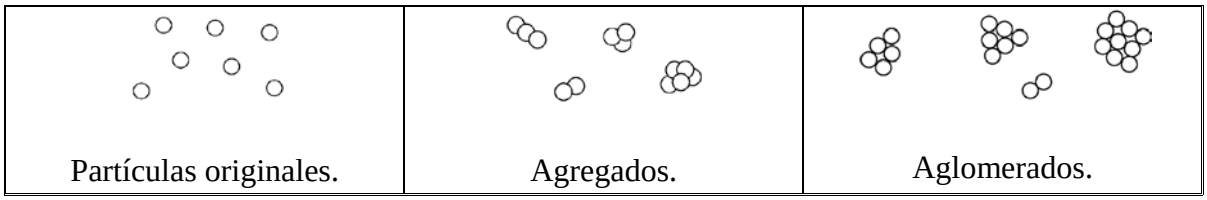


Figura 2. 3. Morfología y tamaño de partícula.

Tamaño de partícula.

Es el parámetro más utilizado para describir la morfología de la carga. La forma irregular de las partículas nos dice lo difícil de describir el tamaño de estas. Para superar este problema, se utiliza el concepto de diámetro esférico equivalente (esd), que es el diámetro de una esfera cuyo volumen será igual al de la partícula. Como se muestra en la figura 2.4. Una consideración importante a este respecto es definir si se trata de cargas micrométricas o nanométricas.

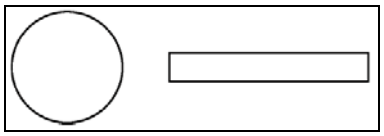


Figura 2. 4. Dos partículas de diferente forma, pero diámetro esférico equivalente.

Área superficial especifica.

Es el área superficial por unidad de peso que presenta la carga, es usada para medir el tamaño de partícula. En algunos casos esta información se calcula del valor del tamaño de partícula. En suma, un área superficial alta, significa un tamaño de partícula pequeño.

Forma de la partícula.

Es un factor importante en el uso de cargas en polímeros, debido a que afecta el proceso y las propiedades. En la figura 2.5 se muestra las formas típicas de las cargas.

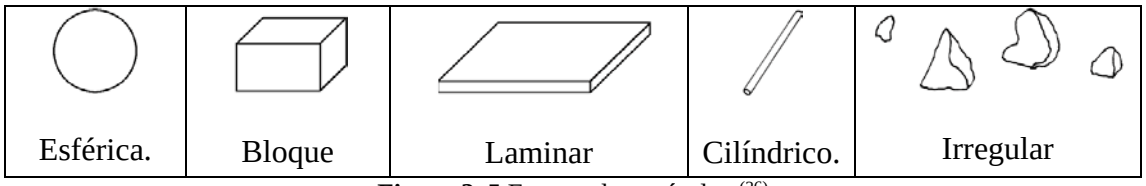


Figura 2. 5 Formas de partícula. (26)

2.3.3 Cargas más utilizadas para el PVC.

Debido a que las cargas son de muchos tipos, formas y tamaños, encontrar la adecuada para el PVC es un reto, principalmente se requiere que la formulación tenga el menor costo posible. La carga se emplea por varias razones, para aumentar la rigidez, la mejora de impacto, acortar los tiempos de ciclo, añadir color, opacidad y conductividad. La carga más utilizada en el PVC es el carbonato de calcio (80%), el dióxido de titanio es el segundo más utilizado (12%), seguido de la arcilla calcinada (5%). El por ciento restantes lo ocupan otros materiales, como el vidrio y el talco. El carbonato de calcio se produce en varios tamaños. Se produce por trituración de piedra caliza y precipitación. El dióxido de titanio es usado como un pigmento blanco y estabilizador de UV. La arcilla calcinada se utiliza en formulaciones para cable, ya que mejora las propiedades eléctricas. (27)

2.3.4 Carbonato de calcio.

Su fórmula: $CaCO_3$, peso molecular: 100.09 g/mol. Es el más barato de todos (sílice micronizado, talco, caolín, mica y wollastonita). El tamaño de la partícula determina el precio. Es el más abundante de las sales de calcio, se encuentra en la tiza, piedra caliza y mármol. Las variables comerciales del $CaCO_3$ son; micronizado (molido) y precipitado. (60)

Carbonato de calcio precipitado.

El $CaCO_3$ precipitado es un polvo blanco fino, inodoro e insaboro. Es casi insoluble en agua. Su principal propiedad química es la de neutralizar ácidos. Obtenido por la precipitación del calcio en forma de carbonato. Tiene menos impurezas, más brillo y morfología controlada, es usado como relleno y como recubrimientos. El proceso para obtenerlo se llama carbonatación.

Consiste en pasar CO_2 en forma de gas a una solución de lechada de cal, se podría decir que se trata químicamente del mismo producto, la diferencia radica en la tecnología aplicada en el proceso de obtención y en las características del producto final. Se obtiene mediante las siguientes reacciones químicas:

Calcinación	$CaCO_3$ + calor -------- CaO (cal viva) +CO_2
Hidratación o apagamiento	CaO + H_2O ----- CaO + $(OH)_2$
Carbonatación	Ca $(OH)_2$ + CO_2 ---- $CaCO_3$ (precipitado)+ H_2O

Carbonato de calcio micronizado. Obtenido por la molienda de roca caliza.

Propiedades del carbonato de calcio.

- Alta pureza, alto grado de blancura y bajo costo[28]
- Bajo índice de refracción, permitiendo tonos pastel y blancos
- Baja abrasividad, mejorando el tiempo de vida de las máquinas y equipos

Aplicaciones más importantes del $CaCO_3$.

- PVC plastificado y Rígido.
- Plastisoles de PVC
- Polipropileno
- Polietileno

El carbonato de calcio puede absorber HCl (gas) durante la degradación térmica del PVC. Pocos reportes se han publicado sobre la influencia del micro-$CaCO_3$ y el nano-$CaCO_3$ sobre los compuestos de PVC-rígido/$CaCO_3$. [23] El contenido de carbonato de calcio a utilizar va a ser determinado por los requerimientos del producto final. Ya que tendrá un efecto negativo en alguna propiedad crítica, como por ejemplo la resistencia al impacto. La carga es usualmente de tamaño fino, alrededor de 1 micrón. [27]

2.3.5 Cargas nanométricas.

Las cargas de tamaño nanométrico, ejemplo la montmorillonita, sílica, carbonato de calcio, y óxido de aluminio han reportado que mejoran las propiedades mecánicas y térmicas de los polímeros, como ejemplo la resistencia al calor, dureza y rigidez. Estos cambios en las propiedades dependen de la cantidad de carga, área superficial e interacciones entre la carga y la matriz polimérica. Por otro lado una alta cantidad de carga en lugar de mejorar la dureza, la disminuyen. Las nanopartículas de forma esférica, se comportan de forma diferente a los silicatos de forma laminar y fibra. Por lo tanto a menor cantidad de carga y mayor área superficial de esta se dan fuertes interacciones interfaciales entre la carga y la matriz polimérica. El carbonato de calcio nanométrico y de forma esférica es una de las cargas más utilizadas para la preparación de nanocompuestos. Esta carga se puede utilizar en una amplia gama de tamaños de partícula y se considera como de bajo costo. Se ha reportado que el uso de nanopartículas de carbonato de calcio mejora significativamente el módulo tensil, la tenacidad y la resistencia. [23]

2.3.6 Métodos de incorporación de las cargas a la matriz polimérica.

El éxito de una buena incorporación de las cargas es la distribución uniforme de las partículas en la matriz polimérica. La incorporación de la carga se realiza en cualquier equipo continuo o batch; como ejemplo los mezcladores Banbury, entre otros. Usando las mezcladoras por lote, permiten el control de la adición de ingredientes, pero su desventaja está en el vaciado y el proceso extra que requiere para la formación del producto final. Otras aplicaciones en el área de incorporación de cargas, es el uso de extrusores, monohusillo y doblehusillo, para conseguir los compuestos deseados. Para la incorporación de cargas a una matriz polimérica mediante el uso de un extrusor es importante considerar lo siguiente:

- El pre-tratamiento de los ingredientes.
- Medición y alimentación de los ingredientes.
- Fusión de polímeros sólidos alimentados.
- Ruptura de aglomerados y distribución uniforme de la carga.
- Ventilación

También es importante tener presente que durante este proceso se requiere:

- Evitar el desgaste del tornillo y el barril.
- Minimizar el consumo de energía. [25]

2.3.7 Modificación superficial de cargas.

La mayoría de las cargas son inorgánicas y de naturaleza polar. Por lo tanto, sus superficies tienen poca compatibilidad con la cadena hidrocarbonada de los polímeros. Esto puede resultar en problemas de procesamiento, pobre dispersión y pobres propiedades mecánicas. La modificación superficial es utilizada para eliminar o minimizar estos problemas. [32]

2.3.8 Principales razones para tratar las cargas. [26]

1. **Mejora en la producción de la carga.**
   Los modificadores superficiales algunas veces se utilizan para mejorar, la eficiencia en la molienda, la filtración y, la más importante, evitar la formación de duros (pedazos grandes de carga). Un ejemplo, es el uso de ácidos grasos (ej. Ac. Esteárico) para tratar el carbonato de calcio precipitado.

2. **Protección de la carga.**
   Muchas cargas son hidrófilas, por lo tanto pueden absorber humedad, y las cargas metálicas pueden oxidarse.

3. **Mejora en el flujo de la carga.**
   Los modificadores de superficie afectan la densidad aparente de la carga y las propiedades de flujo. Estos efectos pueden ser favorables o desfavorables.

4. **Mejoras de proceso.**
   Algunos de los principales usos de los modificadores superficiales son; mejorar el tiempo de proceso, reducción del consumo de energía y mejorar la dispersión. Los tratamientos con ácidos grasos son utilizados con estos fines.

5. **Reducción en la absorción de ingredientes costosos.**

   Cargas principalmente con áreas superficiales altas, o superficies activas, pueden absorber una cantidad significativa de estabilizadores, lubricantes y antioxidantes. Los modificadores de superficie limitan estas acciones. Un ejemplo particular es el uso de glicoles en elastómeros.

6. **Cambio en las propiedades del compuesto**.

   Una modificación superficial adecuada, proporciona este cambio en las propiedades, mejora en dispersión y mejora en la interacción carga-polímero. Algunas de las propiedades que se pueden ver modificadas son:

   - Rigidez y temperatura de deformación.
   - Resistencia tensil y de flexión.
   - Dureza.
   - Resistencia a la abrasión, desgarre e impacto.
   - Retardancia a la flama.
   - Eléctricas y ópticas.

Principales tipos de modificadores.

Los principales tipos de modificadores se clasifican en: de acoplamiento y no acoplamiento. Como se muestran en la figura 2.6.

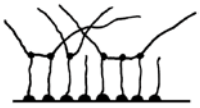
No acoplamiento.	**Acoplamiento.**
Ácidos grasos.	 **Organosilanos y polímeros funcionalizados.**
Fuerte interacción con la superficie de la carga, aunque es compatible con la matriz polimérica, no tiene fuertes vínculos con esta.	Fuerte interacción con ambas, la superficie de la carga y la matriz polimérica.

Figura 2. 6 . Tipos de modificadores superficiales. Características.

Agentes de no acoplamiento.

Los modificadores de no acoplamiento, son de bajo costo, proporcionan beneficios deseables. Los más usados son los ácidos grasos y sus derivados. Su grupo ácido carboxílico forma un fuerte lazo en la superficie de algunas cargas, a través de una sal metálica, y su sección hidrocarbonada promueve la compatibilidad con muchos polímeros orgánicos. Los ácidos grasos se usan con cargas como el carbonato de calcio y de aluminio, así como los hidróxidos de magnesio.

Agentes de acoplamiento. [25-26]

- **Organosilanos.** Su fórmula es: $X-(CH_2)_n-Si-(OR)_3$. Donde, en general, X es el grupo reactivo y OR es un grupo alcoxi el cual a través de hidrólisis y condensación enlaza la carga. La parte orgánica proveerá enlaces con la matriz polimérica. Los Organosilanos se utilizan con el vidrio, sílice, silicatos (mica y wollastonita) e hidróxido de magnesio. En el caso del negro de humo y el $CaCO_3$ se deberá de recurrir a una encapsulación física para lograr la modificación requerida.

- **Polímeros funcionalizados.** En algunos casos se puede introducir grupos reactivos en la superficie del relleno pre-reaccionando estas cargas en moléculas similares a la matriz polimérica que se va a utilizar, creando un polímero funcionalizado. Los grupos reactivos en las cargas se pueden introducir por copolimerización o injerto. Esta es la técnica de acoplamiento usualmente empleada para modificar la fibra de vidrio en polipropileno.

- **Titanatos y zirconatos.** Estos materiales son considerados otro tipo de agentes de acoplamiento normalmente utilizados para algunos casos.

2.3.9 Métodos de modificación superficial.

Se puede mencionar que existen dos estrategias para la modificación superficial de cargas: el pre-recubrimiento y el tratamiento in situ.

pre-recubrimiento la adición se puede llevar a cabo durante la molienda, durante el secado, durante la dispersión del relleno en un mezclador de alta velocidad o a un lodo antes de la filtración. **Proceso in situ** donde la matriz polimérica es utilizada prácticamente como el recubrimiento y este proceso tiene lugar durante la preparación del compuesto.

A continuación se mencionan algunos artículos en los cuales se analiza el efecto de la incorporación de Carbonato de Calcio a una matriz de PVC, considerando tamaño de partícula, contenido, tratamiento superficial, etc., y su efecto sobre diferentes características del material.

Cheng-Ho Chen, Chih-Chun Teng, Shun y col.[33], estudiaron la influencia de las partículas de $CaCO_3$ (micro y nano) sobre el PVC.. Los resultados del análisis térmico, mostraron que para el PVC-U/micro-$CaCO_3$ la temperatura de inicio de la degradación térmica (T_{onset}) es 7.5 °C menor que la del PVC, y la Tg es similar a la del PVC. Por otro lado en los compuestos de PCV/nano-$CaCO_3$ los valores de T_{onset} y Tg pudieron aumentar hasta un 30 y 4.4% respectivamente, utilizando 10 phr de nano-$CaCO_3$. Los resultados de las pruebas mecánicas fueron mejores en los compuestos que contienen partículas micro o nano de $CaCO_3$ que las del PVC solo.

Zu y col. [34], estudiaron el efecto del $CaCO_3$/Li_2CO_3 en la generación de HCl durante la combustión de PVC. Encontraron que el $CaCO_3$ y el Li_2CO_3 absorben HCl y esta habilidad se ve afectada por el tamaño de partícula.

Chen y col [35], estudiaron el efecto del nano-$CaCO_3$ sobre las propiedades mecánicas del PVC y de la mezcla PVC/ABS. Reportaron que la resistencia al impacto, el módulo y la temperatura Vicat del PVC y del PVC/ABS se mejoran significativamente después de añadir 0-15 phr de nano-$CaCO_3$. Pruebas mecánicas dinámicas mostraron que al añadir $CaCO_3$ aumentó el módulo de almacenamiento y la Tg para ambos, PVC y PVC/ABS.

Shuisheng Sun, Chunzhong Li, y col. [36], al estudiar los efectos del tamaño de partícula y el tratamiento superficial de partículas de $CaCO_3$ en las propiedades mecánicas del PVC, observaron que la Resistencia tensil y la resistencia al impacto aumentan cuando disminuye el tamaño de la particular del $CaCO_3$, lo que se atribuye al aumento del área de contacto interfacial y a la mejora de la adhesión interfacial entre las partículas de $CaCO_3$ y la matriz de PVC. Compuestos nano-$CaCO_3$/PVC con cargas tratadas con titanatos presentaron mayor resistencia tensil y de impacto que los sin tratar. La resistencia al impacto de estos compuestos fue tres veces mayor que la de los materiales de PVC puro.

X. F. Zeng, W. Y. Wang y col. [37], Estudiaron las propiedades mecánicas de compuestos de PVC con $CaCO_3$ de diferentes diámetros. Los resultados mostraron que cuando el diámetro de las partículas es pequeño, las propiedades mecánicas de los compuestos son altas. Con nanopartículas de $CaCO_3$ (40nm) en la matriz del PVC, la resistencia al impacto es 82.4 kJ/m^2, la cual es 3.5 veces mayor que la de la matriz de PVC sin $CaCO_3$, y 4.6 veces mayor que la mezcla con carga micrométrica de $CaCO_3$.

Kernal I., Whittle A. y col. [54], estudiaron nanocomposites PVC/ $CaCO_3$ de diferentes composiciones. La presencia de las partículas de $CaCO_3$ nanométrico mejoro la energía de impacto, el módulo de almacenamiento y la tenacidad. La microscopia electrónica de barrido permitió establecer que la mejora en las propiedades de fractura se debe a la formación de vacíos alrededor de las partículas.

2.4Métodos de entrecruzamiento de PVC.

2.4.1 Entrecruzamiento de PVC.

El PVC tiene dos serias limitaciones, una es su baja estabilidad térmica y la otra la temperatura de servicio, las cuales se tratan de mejorar. Algunas de las técnicas para mejorar esta temperatura de servicio, es la mezcla con otros polímeros, o bien la introducción de agentes de entrecruzamiento. De este último método se puede decir que se basa en la capacidad química de los átomos del cloro para ser sustituidos.

Si el agente de entrecruzamiento tiene carácter bifuncional, se podrá dar el entrecruzamiento. El procedimiento de entrecruzamiento, nos da la posibilidad de mejorar las propiedades del polímero. Las mejoras incluyen desempeño térmico superior, resistencia química y eléctrica, reducción en la cedencia y mejores propiedades mecánicas, lo cual permite que en ciertos ambientes demandantes se utilicen los productos entrecruzados. Desde el punto de vista industrial es importante realizar las reacciones de modificación del polímero durante el procesado del material.

Los estudios sobre las modificaciones del PVC se han realizado desde los años 80´s, utilizando reómetros de torque, y a partir de los años 90´s, con el uso de extrusores. El uso de extrusores y del reactivo adecuado, ha permitido realizar la sustitución del cloro en el PVC. En cuanto a las aplicaciones del PVC entrecruzado se tiene, el recubrimiento de suelos, en el cual el polímero lleva plastificante en cantidades grandes y puede perder su consistencia, así como ha sido ampliamente utilizado para el recubrimiento de cables y alambres, para ciertas aplicaciones en medicina por los mismos motivos. [21]

Para obtener un PVC entrecruzado, existen principalmente dos métodos:

1 Entrecruzamiento por irradiación
2 Entrecruzamiento químico.

2.4.2 Entrecruzamiento por irradiación.

El entrecruzamiento por radiación utiliza alta energía que propicia la generación de radicales a lo largo de las cadenas poliméricas, recombinándose entre sí para formar una red (reticulación). Las radiaciones más comúnmente utilizadas son: rayos gamma, rayos X, electrones acelerados, haces iónicos. Este método tiene alto costo debido a los equipos que se utilizan los que consumen mucha energía. Este método tiene una gran desventaja, ya que se puede producir un alto grado de deshidrocloración lo que no permite controlar la red obtenida, debido a que la formación de radicales es completamente al azar.

Otra limitación que podemos señalar respecto a este método de entrecruzamiento es su aplicación solo en materiales de espesores bajos, ya que en espesores mayores no se logra la penetración adecuada del haz y por lo tanto se limita la eficiencia del entrecruzamiento.

El entrecruzamiento del PVC mediante este método da lugar a un PVC que presenta un incremento en el valor de la temperatura de transición vítrea (Tg). Se ha reportado que el uso de co-agentes como el TMPTA (trimetilolpropano triacrilato), reducen la degradación térmica. Se ha investigado este método para el PVC-P en su formulación para recubrimiento de alambre, utilizando diferentes monómeros, tales como el TMPTA y el TMPTMA (trimetilolpropano trimetacrilato). [18]

Salmon y Loan, Bowmer, Davis, y co-autores, Netshinghe y Gilber t[2,21] han reportado diversos trabajos sobre el entrecruzamiento por radiación de PVC analizando, entre otros, el uso y contenido de co-agentes de entrecruzamiento, dosis de irradiación, etc., y su efecto sobre el grado de entrecruzamiento (contenido gel), tipo de red, temperatura de transición vítrea, temperatura de reblandecimiento y propiedades físicas del PVC entrecruzado.

En el CIQA, R. Benavides y co-autores [32] han realizado estudios sobre entrecruzamiento por radiación tanto para PVC-U como PVC-P. En el estudio sobre PVC-U se determinó el efecto de los estabilizadores térmicos de Ca/Zn y de estaño en el entrecruzamiento de PVC mediante radiación gamma. Utilizando como agente de entrecruzamiento el TMPTMA.

Estos autores reportan incrementos en la temperatura de reblandecimiento Vicat, en los materiales que contenían TMPTMA independientemente del tipo de estabilizador térmico utilizado. En general, entre las propiedades reportadas con mayor cambio para materiales entrecruzados por radiación se encuentra el módulo de elasticidad o rigidez del material, la resistencia tensil a la ruptura, retención de propiedades mecánicas después de someterlo a procesos térmicos de envejecimiento y aumento en la resistencia química.

2.4.3 Entrecruzamiento químico.

El entrecruzamiento químico, emplea un agente entrecruzante que reacciona con un co-monómero incorporado en la cadena, con una cadena lateral injertada en la cadena principal o con la propia cadena. En este método hay un mejor control de la red obtenida, lo que nos proporciona un control de propiedades físicas, químicas y fisicoquímicas. Lo que se podría considerar hasta cierto punto una limitante, es la elección del reactivo entrecruzante, pues de él depende que podamos controlar la red resultante y que no haya reacciones secundarias indeseables. [20] El PVC es ideal para llevar a cabo su modificación química, debido a su estructura. La modificación del PVC por entrecruzamiento es de gran interés, debido a que se logra una mejora en sus propiedades.

El entrecruzamiento en formulaciones tanto de PVC-P como de PVC-U ha sido un constante tema de estudio, desde hace algunos años utilizando triazinas, silanos, aminosilanos y peróxidos. [17]. Entre las metodologías más reportadas para el entrecruzamiento químico de PVC se pueden mencionar:

- Entrecruzamiento con derivados de s-triazina (Mori y Nakamura) [40-43].
- Entrecruzamiento con Organosilanos no agresivos (Dahl y col., Norsk Hydro) [44]
- Entrecruzamiento con trialcóxidos de aminosilano (Gilbert y Rodríguez y col.) [46,55]
- Entrecruzamiento con peróxidos y co-agentes de entrecruzamiento. (Yañez, Gilbert y col.) [38,39]

Entrecruzamiento con derivados de s-triazina.

Mori y Nakamura [40-43] estudiaron el entrecruzamiento de PVC con 2-dibutilamino-4,6-ditiol s-triazina (DBDTT o DB, comercializado únicamente por la empresa japonesa Sankyo Kasey Co. Japón) en presencia de MgO. Reportan la utilización de esta misma reacción de entrecruzamiento en fibras de PVC logrando aumentar la resistencia a la deformación por calor, aumento en el módulo elástico en un 74% a 23 ºC y un aumento en la Tg de 37 ºC para una fibra con un contenido de gel del 92%. La limitación, en este caso, estriba principalmente en la dependencia de un solo proveedor del agente de entrecruzamiento a utilizar (triazina).

Entrecruzamiento con organosilanos no agresivos (Dahl y col., Norsk Hydro)

Dahl y colaboradores [47-48] de la empresa Norsk Hydro, Noruega han trabajado con el entrecruzamiento de PVC plastificado para aplicación en cables utilizando organosilanos (estructura no revelada). El organosilano se injerta en el PVC durante la preparación de la formulación. El compuesto se procesa normalmente a velocidades semejantes a las de un PVC plastificado, evitando altas temperaturas y tiempos de residencia largos. El entrecruzamiento se realiza después del procesado, exponiéndolo a vapor de agua o a agua a alta temperatura o, en condiciones ambientales, si se utiliza un catalizador. Los autores reportan mejoras en la resistencia química, en la temperatura de reblandecimiento, en la resistencia al envejecimiento y la mejora en propiedades mecánicas es perceptible únicamente a alta temperatura.

Entrecruzamiento con aminosilano (Gilbert, Rodríguez y col.) [45,46,55]

Desde hace tiempo se ha estudiado la utilización de aminosilanos para el entrecruzamiento químico de PVC plastificado. Este proceso tiene lugar en dos pasos. Durante el proceso de extrusión, realizado a temperaturas relativamente bajas para evitar el entrecruzamiento prematuro, tiene lugar el injerto del trialcóxido de aminosilano. En la segunda etapa tiene lugar el entrecruzamiento por inmersión en agua a 80 ºC, que contiene un catalizador. El tiempo de inmersión recomendado es de 4 horas. El mecanismo propuesto por los autores se muestra en la figura 2.7.

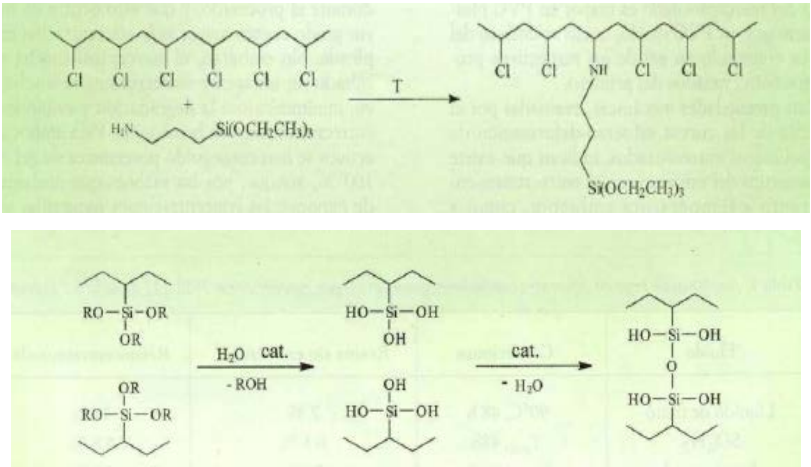


Figura 2. 7 Mecanismo de reacción.

Con respecto a las propiedades de estos materiales se observan, a temperatura ambiente pocas diferencias, entre los entrecruzados y los no entrecruzados pero a altas temperaturas (130 ºC) se pueden observar mejoras, entre un 20 y un 80%, en la elongación y tensión a la ruptura.

Se recomienda el uso de estabilizadores ya que las reacciones con aminocompuestos disminuyen la estabilidad térmica del PVC. En el caso del entrecruzamiento con silanos se ha reportado que en este tipo de entrecruzamiento se requiere generar suficiente contenido de gel (arriba del 50%). Este método permite que no ocurra el entrecruzamiento durante el proceso. El entrecruzamiento se logra posteriormente bajo el efecto de la humedad. [18]

Entrecruzamiento con peróxidos/co-agentes de entrecruzamiento.

Por otra parte, comparado al entendimiento existente sobre el entrecruzamiento mediante irradiación y algunos de los métodos de entrecruzamiento antes mencionados existe una carencia de conocimiento fundamental en el campo del entrecruzamiento de PVC mediante peróxidos. La razón para esto puede ser debido a que se asume que el proceso de entrecruzamiento se complica debido al proceso de dehidrocloración y reacciones laterales aceleradas por la existencia del peróxido.

A continuación se mencionan algunos resultados reportados por diferentes autores que han estudiado aspectos del entrecruzamiento de PVC mediante peróxidos.

Yu, Q., Zhu, S, Zhou W. [49], estudiaron el entrecruzamiento y la degradación del PVC de suspensión mediante peróxidos utilizando la técnica “electron spin resonance” (ESR), Sin utilizar estabilizadores. Las velocidades de iniciación térmica y gelación dependieron fuertemente de la concentración de peróxido y de la temperatura de reacción. No sé trabajó con una formulación, solo se analizó el efecto de cierto tipo de peróxido sobre el PVC. El propósito general de esta investigación fue responder a cuestiones que aún permanecen poco claras en el mecanismo de degradación y entrecruzamiento con peróxidos.

Yáñez I., Gilbert M., Rodríguez O. y col. [38-39] Han reportado el uso de peróxidos y co-agentes para el entrecruzamiento de PVC-P. En estos trabajos se reporta el efecto del tipo y contenido de peróxido, contenido de co-agente sobre el grado de entrecruzamiento logrado y las propiedades finales de las formulaciones estudiadas. A partir de estos trabajos en los cuales se estableció la factibilidad de entrecruzar el PVC con peróxidos se ha analizado la posibilidad de utilizar este sistema peróxido/co-agentes para entrecruzar PVC-U.

Gilbert M., García-Quesada JC. [50], en este trabajo se utilizaron 3 concentraciones de peróxido (Trigonox 29-40B-pd 1,1-di-t-butyl-peroxy-3,3,5-trimethyl cyclohexane) y tres concentraciones del co-agente de entrecruzamiento (Trimetilol propano trimetacrilato, TMPTMA). El contenido de gel aumenta durante el prensado que es donde ocurre el entrecruzamiento, con la presencia del peróxido y el TMPTMA. La red formada restringe la deformación del material, dando lugar a un material con una mayor resistencia tensil y menor elongación a la ruptura. A mayores contenidos de TMPTMA se producen mayores cambios en estas propiedades, debido a que se obtiene una estructura más compacta. Se observó que a una concentración de 0.5 phr de peróxido fue la más adecuada para obtener las mejores propiedades.

García - Quesada JC, Gilbert M. [51], reportaron El entrecruzamiento de PVC rígido con un tipo de peróxido, previamente probado en PVC flexible en presencia de TMPTMA, se investigó la influencia del entrecruzamiento sobre las propiedades mecánicas a alta temperatura, temperatura de reblandecimiento y estabilidad térmica. Se determinó que es mínimo el contenido de insolubles antes del prensado. Lo que indica que bajo las condiciones utilizadas, no ocurre entrecruzamiento prematuro. El contenido de insolubles aumenta con la presencia del peróxido y el TMPTMA después del prensado. El análisis Termomecánico mostró aumento en la temperatura de reblandecimiento con el entrecruzamiento, y aumento en la Tg (arriba de 100°C). El mejor desempeño se observó en muestras con 0.5 phr de peróxido y 15 phr de TMPTMA donde se obtuvo un contenido gel ≈35%. Se observó que el incremento del contenido de TMPTMA mejora ligeramente la estabilidad térmica de las muestras, y por otro lado el incremento del contenido de peróxido promueve la degradación el PVC.

Marianne Gilbert and David J. Hitt. [52], Este trabajo es una revisión de diferentes trabajos sobre entrecruzamiento de PVC flexible y rígido, establecen que para llevar a cabo el entrecruzamiento químico, debe iniciar la reacción durante el procesamiento; evitando el entrecruzamiento prematuro y la degradación térmica. Logrando así suficiente entrecruzamiento para mejorar las propiedades. En el entrecruzamiento con aminosilanos, el mecanismo que se propuso es; los grupos amino sustituyen el cloro de la cadena de PVC, (produce injerto), los grupo metoxi se hidrolizan mediante inmersión en agua y ocurre la condensación para producir los entrecruzamientos. Se menciona que tuvieron problemas con la alta viscosidad del material, entrecruzamiento prematuro e inestabilidad térmica.

En el entrecruzamiento con peróxidos, se señala la necesidad de la presencia de un monómero polifuncional, el más utilizado en este sistema es el TMPTMA. El mecanismo que se propuso fue; el TMPTMA polimeriza en presencia del peróxido y se injerta en las cadenas de PVC, produciéndose los entrecruzamientos. Se observó el aumento en la Tg (cerca de 105 ºC), lo cual no se había producido en el entrecruzamiento con silanos. Se señala que aún falta trabajo por realizar para mejorar la estabilidad térmica de estos compuestos.

García-Quesada JC, Marcilla A, Gilbert M. [53], estos autores reportan la estabilidad térmica de las formulaciones de PVC entrecruzados utilizando silano o peróxidos estudiando el comportamiento a la pirólisis de las diferentes formulaciones. Previamente, la pirólisis ha sido utilizada como una técnica confiable para el estudio de estabilidad térmica de PVC rígido entrecruzado con silanos y se plantea que podrá ser de gran utilidad para el estudio del comportamiento térmico de formulaciones entrecruzadas utilizando el sistema peróxido/co-agente de entrecruzamiento.

En resumen, el uso de peróxidos como fuente de radicales es una alternativa relativamente económica. Debido a que este proceso es relativamente sencillo de llevar a cabo si se logra establecer los contenidos adecuados de agente/co-agente de entrecruzamiento; así como, las condiciones de proceso para evitar el entrecruzamiento prematuro y la degradación. En CIQA se ha trabajado con este sistema peróxido/co-agente para el entrecruzamiento de PVC flexible (espumas).

Los principales co-agentes de entrecruzamiento que se utilizan son los monómeros polifuncionales insaturados tales como acrilatos y metacrilatos, estos han demostrado mayor eficiencia y se han utilizado hace tiempo en el entrecruzamiento por radiación.

Una parte importante de los trabajos realizados con diferentes agentes químicos, se ha enfocado en el entrecruzamiento del PVC flexible. Hay una limitación de información sobre las ventajas o limitaciones de su aplicación en formulaciones de PVC rígido. Hay trabajos reportados por el grupo de investigación de Gilbert y col. [51] de la Universidad Tecnológica de Loughborough, ellos establecen que el sistema peróxido/co-agentes puede utilizarse para formulaciones de PVC rígido con resultados prometedores.

Con respecto a este método de entrecruzamiento se ha reportado que con contenidos de gel de 30-40% se logran mejoras en las propiedades mecánicas. Por otra parte, a diferencia del entrecruzamiento por irradiación en el entrecruzamiento químico éste ocurre en toda la masa. Por lo antes mencionado, podemos decir, que hay una ventaja del método químico sobre el de irradiación. Sin embargo, existe aún trabajo por realizar respecto a las condiciones óptimas para evitar el entrecruzamiento prematuro.

El procedimiento reportado para llevar a cabo el entrecruzamiento químico, normalmente, consiste en los siguientes pasos:

- **Preparación de mezclas secas en un mezclador intensivo**.
- **Procesamiento de las mezclas secas en un molino de rodillos o extrusor.**
- **Preparación de placas por compresión.**

2.4.4 Métodos comerciales de entrecruzamiento.

Existen métodos comerciales para el entrecruzamiento de poliolefinas, como por ejemplo donde se requiere que el polietileno tenga mejor desempeño tales como mayor resistencia a la abrasión y a químicos a alta temperatura, el entrecruzamiento es una buena opción.

Las técnicas comerciales se basan en el uso de silanos para entrecruzar el polietileno y a éste se le conoce como PEX o XLPE. Esta técnica es fácil de implementar y no requiere un equipo especial de procesamiento. Una de las ventajas de usar esta tecnología es la de reticular en el momento deseado, en especial después de la extrusión del producto. Como ejemplo se tiene la reticulación del polietileno que se lleva a cabo por el injerto de un grupo trialkoxisilil en la cadena polimérica del PE. Para después la combinación de un catalizador de estaño y la presencia de humedad hará que los grupos alcoxisilil reaccionen entre sí para lograr el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas. Son dos los procesos utilizados para hacer PEX:

- **Monosil:** proceso de un paso.
- **Sioplas:** proceso de dos pasos.

Técnica Monosil.

Este procedimiento se lleva a cabo en un solo paso durante el cual se mezcla el peróxido con el vinilsilano en el polietileno durante el proceso de extrusión. Entre las ventajas de este método encontramos; bajo costo y es rentable a gran escala.

Técnica Sioplas.

Este procedimiento se lleva a cabo en dos etapas. Se logra el entrecruzamiento del polietileno en presencia de vinilsilano y peróxido. El material resultante se puede almacenar por meses, siempre y cuando las condiciones sean secas. Una de las ventajas de este proceso Sioplas son; la utilización de equipos convencionales por lo tanto no será necesaria ninguna inversión y tiene una amplia gama de aplicaciones.

En la primera etapa, el polietileno es injertado en presencia de una mezcla de vinil silano y peróxido para elaborar un polietileno entrecruzable (A). Por otra parte el catalizador para el entrecruzamiento, normalmente derivados de estaño como el DBTDL (dibultinlaurate) y un antioxidante se mezclan con el polietileno formando el concentrado del catalizador (B). El cual será utilizado con el polietileno entrecruzable.

En una segunda etapa, el polietileno injertado (A) es mezclado en seco con el concentrado del catalizador (B) en un extrusor mono husillo convencional. El extruido es enfriado en un baño de agua fría, lo cual le proporciona la humedad suficiente para que ocurra el entrecruzamiento. La limitante es la difusión de la humedad hacia el interior del material, por lo cual se utiliza un baño de agua caliente a baja presión para acelerar el entrecruzamiento. [45]

2.5 Ventajas y limitaciones durante la modificación química de polímeros.

La modificación química de los polímeros nos ofrece la oportunidad de mejorar una serie de propiedades y, a su vez, la diversificación de las aplicaciones de dicho polímero. Se puede llevar a cabo de dos formas: en disolución y en estado fundido.

En el caso de disolución, el empleo de disolventes facilita el control de la reacción, pero por otro lado la separación y purificación tiene un costo, siendo ésta una desventaja. Estos dos inconvenientes se pueden evitar al hacer la modificación del polímero en estado fundido, donde el polímero es el propio medio de reacción. Este método es atractivo para la industria, principalmente, porque se tiene la oportunidad de utilizar equipos de procesamiento existentes en las plantas. Sin embargo, es importante considerar que las reacciones de modificación se llevan a cabo a temperaturas elevadas.

Hipótesis

3 HIPOTESIS.

Se espera lograr el entrecruzamiento de PVC aprovechando la presencia de grupos silano modificando la carga nanométrica. Sin afectar la estabilidad térmica del PVC y evitando el entrecruzamiento prematuro durante el procesamiento.

Objetivo General

4 OBJETIVO GENERAL.

Desarrollar compuestos de PVC que presenten mejores propiedades físicas al entrecruzar el PVC mediante la incorporación de carga nanométrica ($CaCO_3$) modificada superficialmente utilizando los grupos silano como agente entrecruzante. Sin afectar la estabilidad térmica del material.

Parte Experimental

5 PARTE EXPERIMENTAL.

5.1 Materiales y reactivos.

Se mencionan los diversos materiales utilizados para la preparación de las formulaciones de PVC y la modificación de carbonato de calcio.

Resina de PVC EPF-103 Polycid, homopolímero de suspensión, en forma de polvo blanco. Alta velocidad de absorción, propiedad útil para una rápida preparación de mezclado. Compatibilidad con diferentes estabilizadores y cargas. Se utiliza para compuestos rígidos para extrusión de tubería y perfiles. Valor K de 66.

Estabilizador térmico Thermolite (T-140), Arkema, mercapturo de butil estaño, es un estabilizador de estaño no tóxico para uso específico en compuestos de PVC. Es un líquido transparente, ligeramente amarillento, viscoso y con un olor muy característico. Gravedad especifica 0.99. Temperatura de ebullición mayor a 200 °C. Se clasifica como el único ingrediente indispensable en la formulación de un compuesto de PVC. En cierta forma seguirá reaccionando durante la vida útil del producto, retardando la degradación que el calor y la luz producen en el producto.

Carbonato de calcio Se utilizó carbonato de calcio precipitado, partícula cubica de tamaño nanométrico (70nm) Shengke-602 de Shengda Tech, Inc. Se utiliza como refuerzo (carga), mejorando la resistencia al impacto, módulo de flexión y resistencia a la tracción.

Estearato de calcio fórmula química Ca $(C_{18}H_{35}O_2)_2$. Polvo de color blanco, sedoso y fino. Soluble en trementina, benceno, tolueno, xileno, piridina, tetracloruro de carbono, aceites vegetales y minerales, ceras y ácido oléico. Insoluble o poco soluble en agua, metanol, esteres y cetonas. Se utiliza como lubricante interno para la resina de PVC.

Dióxido de titanio (TiO_2) Polvo entre incoloro a cristalino blanco (solido no combustible), sin olor característico, insoluble en agua, punto de fusión 1855 °C, punto de ebullición 2500-3000 °C. Da un acabado brillante, refleja la radiación ultravioleta, aumentando su resistencia a la acción solar durante la vida útil del producto, además de utilizarse como pigmento blanco. Este pigmento tiene un elevado índice de refracción, que le proporciona una ventaja óptica frente a los otros pigmentos primarios, además de tener el menor costo entre los pigmentos de alta pureza y con tamaño uniforme de partículas.

Cera polietilénica y cera parafínica se utilizan como lubricantes externos; estos funcionan emigrando hacia la superficie, donde reducen la fricción del plástico fundido y las paredes metálicas del extrusor, calandra, etc.

Octano 99 % de pureza. Se utiliza como solvente. El octano (o n-octano) es un alcano lineal de 8 carbonos, de fórmula C_8H_{18}, y tiene varios isómeros que en ocasiones son llamados de la misma forma. Es una molécula orgánica. C_8H_{18}

Silano (3-aminopropyltriethoxysilane 99%) (APTES). Sigma-Adlrich, se utiliza generalmente como un agente de acoplamiento, estos agentes favorecen la adhesión entre las interfases (matriz de PVC y carga inorgánica) produciendo un aumento en la compatibilidad del sistema. Permitiendo que se obtengan productos con nuevas características diferentes a las que poseían los materiales de partida. La fórmula química se muestra en la figura 5.1.

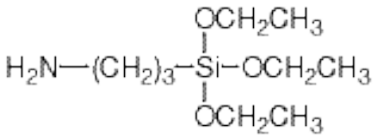


Figura 5. 1. 3-aminopropiltrietoxisilano

5.2 Diagrama de metodología experimental.

La metodología que se llevó a cabo se muestra en forma de diagrama de flujo en la figura 5.2.

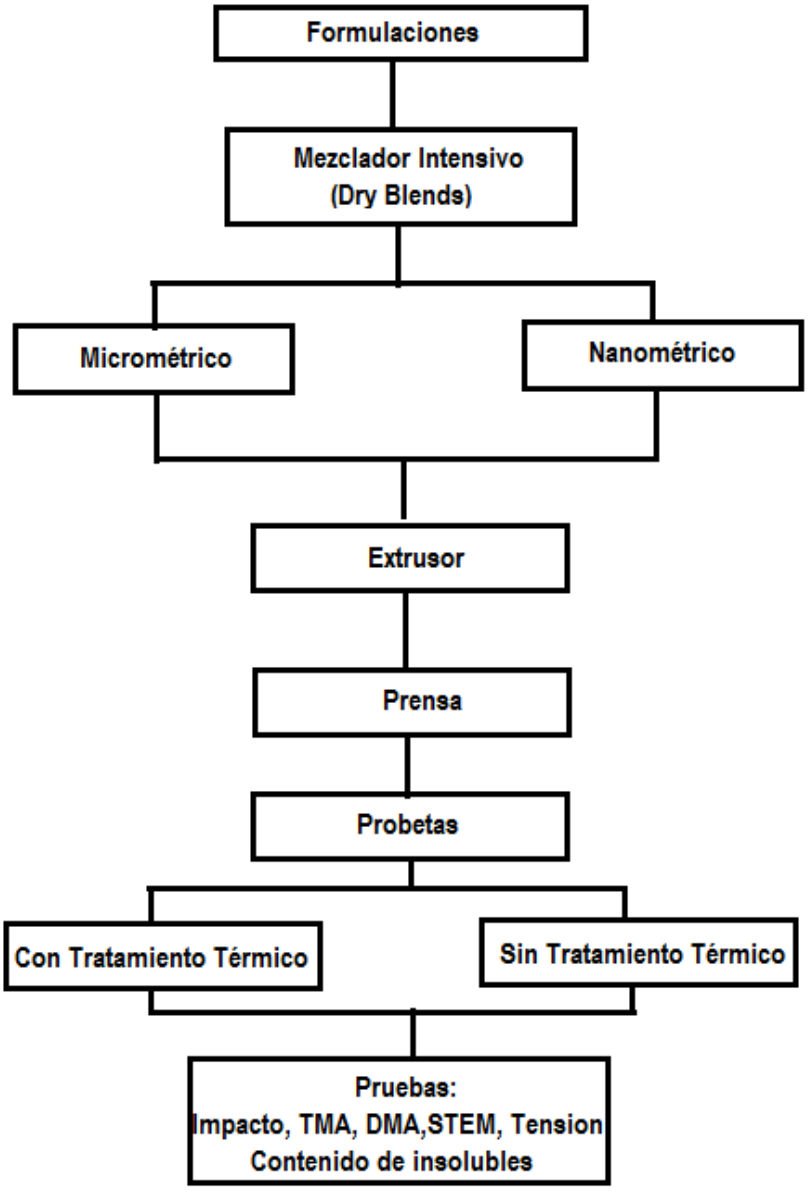


Figura 5. 2. Diagrama de Metodología Experimental.

5.3 Modificación de carbonato de calcio.

En pruebas preliminares se realizó la modificación del $CaCO_3$ variando parámetros como el tamaño de partícula del $CaCO_3$ y proporción molar entre el silano y calcio con el fin de encontrar los valores óptimos de tiempo de modificación y contenido de silano. La modificación se llevó a cabo mediante el siguiente procedimiento:

Se incorporó el silano y el $CaCO_3$ en un matraz al cual se añadió octano. Se colocó un agitador magnético dentro de éste, y se instaló en el sistema de reflujo, proporcionando calentamiento y agitación a una temperatura de 40 °C. Al concluir el tiempo establecido se dejó asentar la muestra por 24 h, para separar el solvente y se llevó la muestra a la estufa durante 24 horas a una temperatura de 85 °C. Una vez seca la muestra se conserva en un vial. El silano que se utilizó para la modificación fue el 3-aminopropiltrietoxisilano y se realizó una sola prueba con el 3-aminopropilmetoxisilano. La tabla 5.1 muestra las condiciones que se utilizaron para llevar a cabo las diferentes pruebas para la modificación del Carbonato.

Tabla 5. 1. Pruebas preliminares para modificación de $CaCO_3$

Modificaciones	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Silano	Metoxy	Trietoxy	Trietoxy	Trietoxy	Trietoxy	Trietoxy
Relación	1:1	1:1.5	1:1	1:1	1:0.5	1:0.5
Tiempo de reacción	6 hs	10 hs	6 hs	6 hs	6 hs	6hs
Tamaño de partícula	Micro	Micro	500 nm	70 nm	Micro	70 nm

5.4 Formulaciones.

Se prepararon 4 diferentes formulaciones, un blanco y 3 de ellas con silano, con esto se pretende determinar si el silano promueve reacciones de entrecruzamiento, además de su función como agente de acoplamiento. En uno de los casos el silano es incorporado directamente en una formulación de PVC, en el segundo caso se utiliza el $CaCO_3$ modificado y, en el último caso se incorpora silano a la formulación sin $CaCO_3$. En todos los casos el contenido de silano se mantuvo en 3phr. Se utilizó tamaño de carga micrométrico y nanométrico. Con propósitos comparativos se varió el contenido de carga nanométrica de 7.5 phr a 3.75 phr.

Tabla 5. 2. Formulación de referencia (blanco)

Formulación de referencia	
Ingredientes	**phr**
PVC	100
Estabilizador. T-140	0.65
$CaCO_3$	7.5
TiO_2	0.75
Estearato de Ca	0.6
Cera polietilénica	0.15
Cera parafínica	1.0

Formulación "Blanco". (Blanco)

Esta formulación es requerida para realizar comparaciones entre ésta y las demás formulaciones que contienen silano.

Formulación *"PVC/$CaCO_3$ modificado". (Modificado)*

El $CaCO_3$ una vez modificado se agrega durante la preparación de la formulación de PVC, utilizando 3 gramos de $CaCO_3$ modificado y 4.5 de $CaCO_3$ sin modificar por cada 100 g de resina. Lo anterior con el fin de cumplir con el contenido de 3phr de silano, ya que la modificación de $CaCO_3$ se realizó de 1:1 molar; y con el contenido de 7.5 phr de $CaCO_3$ en la formulación.

Formulación *"PVC/$CaCO_3$/silano" (Silano)*

Se llevó a cabo el procedimiento normal para la preparación de la mezcla seca de PVC utilizando $CaCO_3$ sin modificar y agregando el contenido de silano en la formulación.

Formulación "PVC/sin $CaCO_3$/silano" (Silano sin carga)

Se lleva a cabo el mismo procedimiento para una formulación normal de PVC, sin añadir $CaCO_3$ en la formulación.

Tabla 5. 3. Formulaciones de PVC.

Ingredientes	Blanco	Modificado	Silano	Silano sin carga
	Phr			
PVC	100	100	100	100
Estab. T-140	0.65	0.65	0.65	0.65
$CaCO_3$ modificado	-------	3	----------	----------
$CaCO_3$	7.5	4.5	7.5	----------
TiO_2	0.75	0.75	0.75	0.75
Estearato de Ca	0.6	0.6	0.6	0.6
Cera polietilenica	0.15	0.15	0.15	0.15
Cera parafinica	1.0	1.0	1.0	1.0
Silano	--------	----------	3	3

Tabla 5. 4. Formulación a menor contenido de $CaCO_3$ (3.75 phr)

Ingredientes	Blanco	Modificado	Silano
PVC	100 gr	100	100
Estab. T-140	0.65	0.65	0.65
$CaCO_3$ modificado	-------	3	----------
$CaCO_3$	3.75	0.75	3.75
TiO_2	0.75	0.75	0.75
Estearato de Ca	0.6	0.6	0.6
Cera polietilenica	0.15	0.15	0.15
Cera parafinica	1.0	1.0	1.0
Silano	--------	----------	3

5.5 Preparación de muestras.

Mezclador intensivo.

Los mezcladores intensivos son utilizados para el mezclado de resinas, tales como las de PVC, con sus respectivos aditivos. Un mezclador típico consiste básicamente en una hélice situada en la base de un recipiente que gira a una elevada velocidad. Se utilizó un mezclador intensivo tipo HENSCHEL para preparar formulaciones de PVC, tomando en cuenta la secuencia de

incorporación de los aditivos. No se consideraron cambios en la temperatura en virtud del tamaño de lote preparado. La velocidad utilizada fue ≈ 2740 rpm.

La secuencia de preparación fue la siguiente:

1. Introducir la resina y prender el equipo.
2. Añadir el estabilizador gota a gota y dejar pasar 2 minutos.
3. Añadir el estearato de Ca y dejarlo actuar 2 minutos.
4. Añadir cera polietilénica y cera parafínica y dejar pasar 2 minutos.
5. Añadir TiO_2 y $CaCO_3$ y dejar pasar 2 minutos.
6. Retirar la formulación.

Cuando se utiliza carbonato de calcio sin modificar, el silano se agrega después del paso 5, agregándolo gota a gota y dejándolo por un lapso de 2 min.

Extrusor.

El proceso de extrusión de plásticos se lleva a cabo en máquinas denominadas extrusoras. La extrusora debe disponer de un sistema de alimentación del material, un sistema de fusión del mismo, el sistema de bombeo, que generalmente genera también un efecto de mezclado y finalmente un dispositivo para dar lugar al confirmado del material fundido. El sistema de alimentación habitual es una tolva por la cual se alimenta el material, el dispositivo de fusión, bombeo y mezclado está constituido por un husillo que gira dentro de una cámara llamada barril la cual se encuentra a temperaturas controladas a lo largo de esta por medio de termopares y por último en la parte más alejada de la tolva de alimentación se acopla un cabezal cuya boquilla (dado) de salida tiene el diseño adecuado para que tenga lugar el conformado del producto. La figura 5.3 muestra un diagrama de una extrusora típica de husillo único.

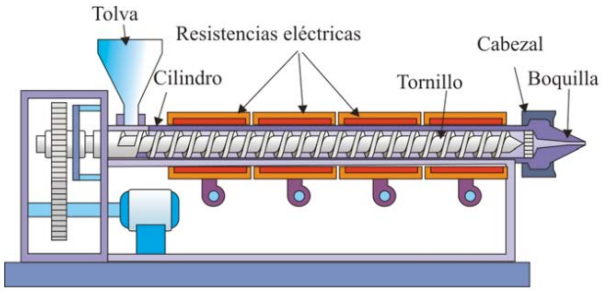


Figura 5. 3. Diagrama de un extrusor

La materia prima cae en la parte trasera del husillo donde el canal es profundo. Las hélices transportan el material hacia adelante dentro del barril a medida que gira el husillo. La profundidad del canal disminuye confirme avanza el material, lo que produce un aumento en la fricción que a su vez produce el calentamiento del plástico. La acción giratoria genera empuje y el material se ve forzado a pasar a través del dado, el cual le da la forma requerida.

La temperatura de fundido de las resinas a utilizar, siempre debe ir en aumento de la primera zona del cañón a la última. En el caso de las formulaciones descritas anteriormente, éstas se alimentaron a un extrusor doble husillo cónico acoplado a un equipo brabender (Instrument, Inc. 50 E. Wesley Street S. No. 222 Type CTSE-V) para obtener filamentos, los cuales se utilizaron posteriormente para obtener placas. Las condiciones del extrusor fueron con un perfil de temperaturas de 100 °C en la zona de alimentación, 150 °C en la zona de fundido y 170 °C en la zona del cabezal. Una velocidad de tornillo de 25 rpm lo cual dio lugar a un tiempo de residencia de ≈ minuto y medio.

Prensa.

En una prensa hidráulica PHI modelo 0230H-X4A se prepararon las placas de 3 mm de espesor; aplicando una fuerza de 25 toneladas durante 6 minutos a una temperatura de 190 °C. A partir de las placas obtenidas se prepararon probetas para la caracterización de las muestras.

5.6 Tratamiento térmico.

Después de obtener las probetas necesarias para los diferentes tipos de pruebas, se llevaron a cabo tratamientos térmicos para promover el entrecruzamiento de las diferentes formulaciones. Este consistió en someter las probetas durante ocho horas, sumergidas en agua, a alta temperatura (≈ 120°C) utilizando un autoclave.

5.7 Caracterización de muestras.

5.7.1 Análisis Infrarrojo (IR).

Con la finalidad de establecer la presencia del silano en los carbonatos de calcio modificados se recurrió al análisis mediante Espectrometría Infrarroja (FTIR). El análisis se efectuó sobre una muestra sólida que se prepara mezclando el $CaCO_3$ modificado con KBr puro y seco en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino. Una porción pequeña del polvo obtenido, se coloca en un dado el cual se incorpora a una prensa para preparar pastillas. La pastilla resultante debe ser homogénea y fina (lo más transparente que se pueda), esta se coloca en una placa para muestras. Debemos evitar la contaminación de nuestra muestra teniendo el mínimo contacto con ésta. Las muestras fueron evaluadas mediante un espectrofotómetro de FTIR Nicolet Magna modelo 550C. En algunos casos se recurrió a este tipo de análisis para verificar presencia de silano en extracto y en un residuo de gel.

5.7.2 Contenido de insolubles.

Con la finalidad de corroborar si ocurrió el entrecruzamiento por efecto del tratamiento térmico al cual se sometieron las muestras que contenían silano, se procedió a determinar el contenido de insolubles, ya que se conoce que el PVC entrecruzado no se disuelve, solo se hincha en presencia del solvente. Se reporta contenido de insolubles (no contenido gel) considerando que algunas de las formulaciones contienen carga ($CaCO_3$) la cual tampoco se disuelve durante la extracción.

Se utilizó un equipo de extracción Soxhlet, utilizando dedales de celulosa, los cuales fueron tarados. Se añadió 0.5 gramos de muestra a cada cartucho y se colocó el sistema de extracción Soxhlet, utilizando como solvente THF (tetrahidrofurano). La extracción se realizó durante 24 horas, los cartuchos utilizados durante la extracción se introdujeron en una estufa a 60 °C por 24 horas, para después pasarlos al desecador (1h) y obtener el peso a tiempo cero de igual manera que se hizo con el cartucho sin muestra. El cálculo para obtener el porciento de insolubles se llevó a cabo utilizando la siguiente ecuación:

$$\%\ \text{de insolubles} = \frac{\text{peso del gel seco}}{\text{peso de la muestra}}$$

5.7.3 Análisis termogravimétrico (TGA).

Este análisis registra la variación de masa de una muestra colocada en una atmosfera controlada, y la cual se encuentra en función de la temperatura o del tiempo, llamándose experimento dinámico e isotérmico respectivamente. El resultado de ambos experimentos se denomina termograma o curva de descomposición térmica, el cual proporciona información cualitativa y cuantitativa de la muestra. El equipo emplea gases inertes comprimidos (argón o nitrógeno) o gas reactivo comprimido (aire u oxigeno) ya que son necesarios para purificar y purgar el equipo, así como para generar las condiciones requeridas de atmosfera.

Las variaciones en la masa se monitorean debido a que el equipo cuenta con una balanza de alta sensibilidad capaz de detectar pesos de hasta 0.002 mg. El análisis se llevó a cabo en el equipo TA *instruments* TGA (Q500), el cual es capaz de monitorear el peso de una muestra bajo una atmosfera controlada en un intervalo de temperaturas específicas, o bien en un periodo de tiempo a una temperatura constante.

Preparación de muestra.

Se adiciona una cantidad pequeña de la muestra sobre la cápsula de platino y ésta se suspende en un soporte quedando en el interior del horno el cual está aislado del exterior mediante un tubo de vidrio. La termobalanza se utiliza para pesar la masa inicial de la muestra. Las condiciones establecidas fueron: se realizó un barrido de temperatura de 25 °C a 600 °C bajo una atmosfera de Nitrógeno, y de 600 a 800°C bajo una atmosfera de Oxígeno a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

5.7.4 Análisis Termomecánico (TMA).

Este análisis evalúa la respuesta mecánica (temperatura de reblandecimiento de la muestra) de un material en función de la temperatura, por lo tanto mide los cambios dimensionales en la muestra, mientras esta es calentada o enfriada de manera controlada, o bien la muestra puede ser estudiada a una temperatura fija y monitoreada en función del tiempo.

Este método determina coeficientes de expansión lineal y volumétrica, Temperaturas de transición vítrea, temperatura de reblandecimiento, módulos, curado, cedencia, etc.
El equipo utilizado fue un analizador Termomecánico TA *instruments* 2940. Las condiciones establecidas para el análisis de las muestras fueron: carga aplicada de 60 g, barrido de temperaturas desde 30°C hasta 120°C con velocidad de calentamiento de 2°C/min. Se utilizó una probeta plana.

5.7.5 Análisis Mecánico Dinámico (DMA).

El análisis mecánico - dinámico mide los cambios en propiedades viscoelásticas como resultado de cambios en temperatura, frecuencia de oscilación y tiempo. Determina simultáneamente, módulo de almacenamiento, E' (elástico), módulo de perdida, E'' (viscoso), Tan delta (E''/E') además de la temperatura de transición vítrea (Tg). Como consecuencia de la oscilación, la deformación que se obtiene puede estar en fase o fuera de fase del esfuerzo aplicado. El cambio de la temperatura también altera la medición de las propiedades viscoelásticas de los materiales. Un material con ángulo de fase pequeño significa que es muy elástico, mientras que uno grande está relacionado con propiedades viscosas. La frecuencia a la que se lleva a cabo la oscilación es importante, ya que altera la posición de las transiciones.

Algunos equipos funcionan tanto en modo resonante como en frecuencia fija. En modo resonante el equipo oscila a frecuencia natural del material estudiado. E' se relaciona con la caída de propiedades mecánicas, E'' es un pico y es más utilizado en estudios científicos y el pico de Tan delta se ha utilizado como Tg.

Preparación y condiciones de la muestra.

El equipo utilizado fue un Q800 DMA. Se utilizaron muestras de 1.27 cm de ancho y 3.5 de largo. Se utilizó un barrido de temperaturas de 30 a 150 °C en rampa de 5 °C. Amplitud 15 mm, frecuencia 1 Hz y mordaza Single cantiléver.

5.7.6 Pruebas de impacto.

Entre las pruebas mecánicas encontramos las de impacto, también llamado de resiliencia, esta prueba es dinámica y permite predecir el comportamiento dúctil o frágil de un material a una temperatura específica. Este ensayo determina la energía absorbida por una probeta (ranurada) durante su fractura; a lo cual se denomina tenacidad del material. Existen dos tipos de ensayo de impacto, el Charpy e Izod. El Charpy emplea probetas con 3 tipos diferentes de ranuras; en "V", "ojo de cerradura" y en "U"; y la muestra se coloca de forma horizontal, los tipos de ranuras se muestran en la figura 5.4. El ensayo tipo Izod solo utiliza la ranura en tipo "V" y la muestra es colocada de forma vertical.

Figura 5. 4. Formas de las muescas.

En el ensayo de impacto la carga que provoca la rotura de la probeta se aplica de forma instantánea impidiendo la deformación plástica del material provocando la fractura frágil de materiales dúctiles. El valor obtenido de estas pruebas es una referencia válida para prever el comportamiento de los materiales frente a cargas variables y valorar si el material será el adecuado en determinada situación, sin que este sea de utilidad en los cálculos de diseño.

El equipo utilizado para este ensayo se muestra en la figura 5.5 y consiste de un péndulo provisto de un martillo que se eleva hasta una altura h_0. La probeta se coloca en la vertical del eje de giro del péndulo, en un soporte adecuado. Al colocar la probeta, se libera el péndulo, este cae y rompe la probeta, ascendiendo hasta una altura h_f. La energía absorbida durante la rotura se expresa en Joule (J) o ft-lb. El péndulo arrastra una aguja que queda fija en el punto alcanzado tras el impacto, señalando el valor de la resiliencia en una escala graduada. La muestra que utilizo debía tener un largo de 2.5 in y un ancho de media pulgada.

A mayor fragilidad y menor tenacidad del material, más fácilmente el péndulo romperá la probeta y mayor altura alcanzara tras el impacto. En cambio materiales dúctiles y tenaces son capaces de absorber energía del impacto e incluso resistir el choque sin romperse; y el valor de la resilencia quedaría sin determinar.

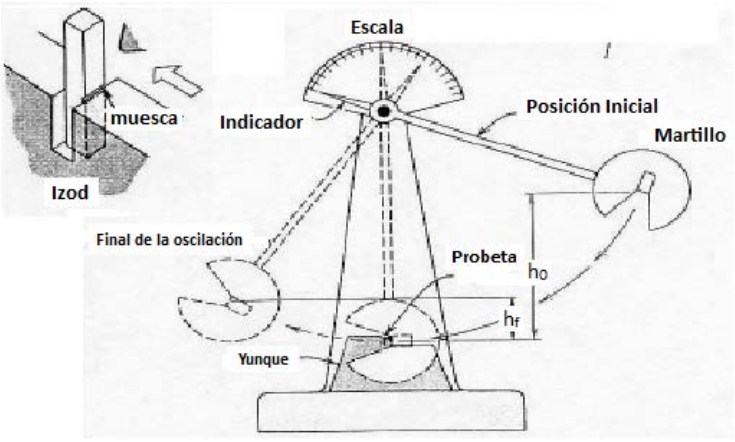


Figura 5. 5. Diagrama de prueba de Impacto.

5.7.7 Pruebas de tensión

Las pruebas de tensión son pruebas mecánicas en las cuales se determina la respuesta de un material al someterlo a fuerzas mecánicas externas. Cuando a un material se le aplica una fuerza, la resultante del esfuerzo induce una deformación finita del material, de acuerdo a la geometría del cuerpo, tipo de fuerza, tiempo de aplicación de la fuerza, temperatura del ambiente y todos aquellos factores relacionados con la naturaleza del material. Es interesante el estudio de las propiedades mecánicas, ya que restringe la aplicación específica de un material, ya que uno con poca deformación plástica difícilmente se podrá emplear como protector (parachoques de autos).

Este ensayo consiste en someter al material ya moldeado en forma de probeta a una velocidad de deformación constante y medir la fuerza necesaria para cada deformación, realizando esto hasta que el material se fractura. Finalmente da como resultado una curva donde el eje de las abscisas muestra la deformación del material y el eje de las ordenadas la tensión requerida.

Cabe señalar que en vez de trabajar con la fuerza “F” se utiliza la tensión o carga “σ” llamada en ingles “stress” o “load” la cual se define como la fuerza aplicada dividida por el área transversal de la deformación “A”.

El equipo utilizado para realizar esta prueba mecánica es una maquina Instron. Esta máquina sujeta cada extremo de la muestra y luego procede a estirarla. Mientras dura el estiramiento va midiendo la fuerza que está ejerciendo, y al conocer la fuerza la dividimos por el área de la muestra y el resultado es la tensión que está experimentando la muestra. Así seguimos incrementando la fuerza y obviamente la tensión, hasta que se rompe la muestra. La tensión requerida para romper la muestra representa la resistencia tensil del material.

$$\frac{F}{A} = \text{stress}$$

Fórmula de tensión.

Una dificultad que presentan los polímeros desde el punto de vista mecánico, es la dependencia que tienen sus propiedades con la temperatura y la velocidad de deformación, lo anterior debido a su comportamiento viscoelástico, que es producto de los altos tiempos de relajación, debido a su alto peso molecular. La muestra a analizar es una probeta tipo IV. Se realizó la prueba de tensión en una cámara de alta temperatura, esto con el fin de acondicionar la muestra a una temperatura de 100 °C, utilizando una celda de 100 lb, una separación de mordazas de 2.5 in, norma ASTM-D-638 y velocidad de cruceta de 2 in/min.

5.7.8 Microscopia electrónica de barrido.

Una de las ventajas del microscopio electrónico de barrido SEM (*Scanning Electron Microscopy)* es la mayor resolución que ofrece en comparación a la microscopia óptica. El SEM utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Produce imágenes de alta resolución, lo que nos permite examinar características espacialmente cercanas. Se requiere que las muestras estén secas y sean conductoras, de no ser así, la muestra es recubierta con una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones que viajan a través del cañón.

Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectadas en una imagen de TV o una imagen digital. Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. En el microscopio electrónico de transmisión por barrido STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) se utiliza una pistola de campo de emisión, que requiere de un alto vacío. Dos de las ventajas del STEM en los polímeros son; la producción del video de la señal es amplificada y procesada en línea y solo es irradiada el área "barrida" de la muestra.

El microscopio utilizado en este trabajo es un SEM con un módulo STEM acoplado, el SEM provee información sobre la morfología y características de la superficie, mientras el TEM nos permite observar la estructura interna y detalles estructurales. El SEM se utilizó con el fin de observar los tamaños de partícula de los carbonatos de calcio que se utilizaron, tanto micrométrico como nanométrico. Por otro lado el STEM permitió observar el tamaño y la morfología de las partículas de $CaCO_3$ dispersas en el PVC rígido. Las muestras que se observaron por SEM, fueron sumergidas previamente en acetona. Para observar las muestras por STEM, éstas se tuvieron que cortar con un micrótomo ya que requeríamos de cortes finos (menores a 100 nm) para poder observar tamaños de partícula.

Resultados y Discusiones

6 RESULTADOS Y DISCUSIONES.

Observaciones generales.

Se recurre a la reticulación de PVC, utilizando como agente entrecruzante un silano. El estudio se lleva a cabo en muestras consideradas blanco, es decir, no contienen silano y en dos tipos de muestras que si lo contienen. En una de estas muestras el silano se encuentra modificando la carga ($CaCO_3$) y en la otra se añade directamente en la formulación. La modificación del carbonato de calcio tiene como propósito principal mejorar la interacción carga-matriz; sin embargo, este trabajo pretende establecer si la presencia de los grupos funcionales silano en la superficie del $CaCO_3$ además de mejorar esta interacción pudiera intervenir, bajo ciertas condiciones (humedad y temperatura), en la formación de una red entrecruzada entre las cadenas de PVC.

Se propone llevar a cabo el entrecruzamiento del PVC en dos etapas, lo cual ya ha sido estudiado por varios autores (Gilbert –Rodríguez y colaboradores) [45,46,55]. En la primera etapa el silano se injerta en la cadena polimérica (o carga), para que en una segunda etapa se lleve a cabo el entrecruzamiento. El entrecruzamiento consiste en puentes de Si-O-Si que se forman de la combinación de dos o más silanos pendientes. El tratamiento térmico consiste en la inmersión de las muestras en agua a alta temperatura para que ocurra la hidrólisis de los grupos silano; es importante tener presente que el espesor de la muestra es un factor a considerar debido a que la difusión del agua no es uniforme a través de todo el espesor. Las muestras que se utilizaron fueron de 3 mm de espesor. El tratamiento se llevó a cabo en una autoclave a una temperatura mayor a 100 °C, durante un tiempo de ocho horas. Las formulaciones conteniendo $CaCO_3$ de tamaño nanométrico presentaron problemas al momento de utilizar el molino de rodillos, por lo que estas muestras se prepararon mediante extrusión para, posteriormente, preparar placas por moldeo por compresión. La tabla 6.1 muestra la nomenclatura para identificar cada una de las muestras.

Tabla 6. 1. Nomenclatura de muestras.

Muestra	Descripción
Blanco	PVC + $CaCO_3$ sin Silano
Modificado	PVC + $CaCO_3$ Modificado con Silano
Silano	PVC + $CaCO_3$ + Silano
Silano sin carga	PVC + Silano, sin $CaCO_3$
#	Entrecruzado

6.1Análisis de infrarrojo.

6.1.1 Pruebas preliminares de modificación de carga

Se utilizó el análisis de infrarrojo con el fin de observar si durante la modificación de la carga se lograba el injerto del grupo silano en el $CaCO_3$. Las muestras analizadas fueron cargas tanto en tamaño nanométrico como micrométrico, variando la proporción molar carga-silano, tipo de silano y tiempo de modificación de la carga. Lo anterior con el fin de establecer las condiciones a utilizar para modificar la carga. Los espectros de infrarrojo del $CaCO_3$ de referencia y de los carbonatos modificados se muestran en la figura 6.1.

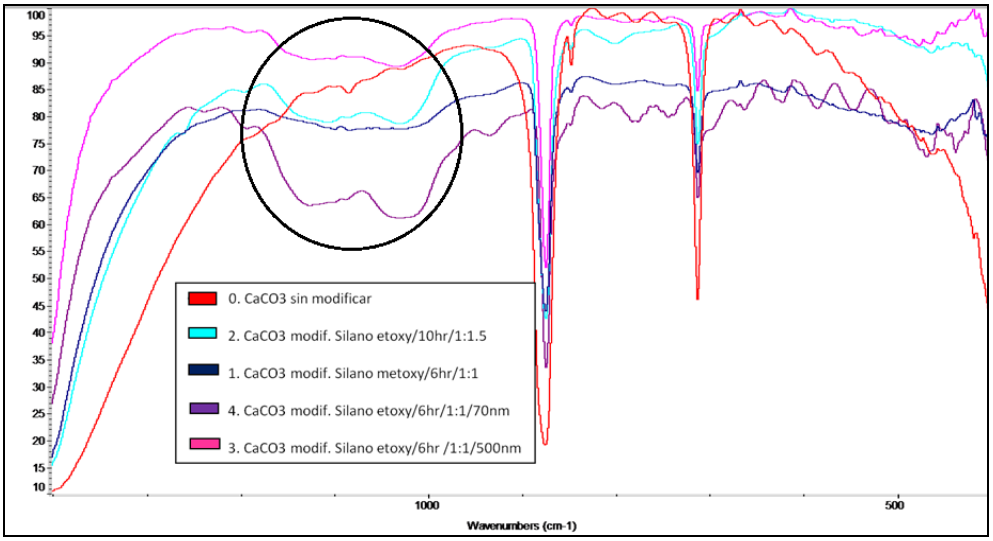


Figura 6. 1. Espectros IR de Carbonatos Micrométricos y Nanométricos Modificados

Se observan bandas entre 1000 y 1100 cm^{-1} características del enlace alcoxi (Si-OCH3), lo cual demuestra una interacción entre el silano y la carga. Considerando los resultados y la información recopilada [30] se decidió utilizar 3 phr de 3-aminopropiltrietoxisilano como agente de entrecruzamiento. Se llevó a cabo la modificación de la carga durante seis horas con una proporción silano-carga 1:1. Se utilizó $CaCO_3$ de 70 nanómetros.

6.1.2 Modificación del Carbonato de Calcio.

Se modificó la carga micro y nanométrica bajo las condiciones anteriormente descritas, y se realizó el análisis de infrarrojo de las cargas modificadas. Las figuras 6.2 y 6.3 muestran los espectros de infrarrojo de las cargas micro y nanométricas modificadas. Podemos observar bandas entre 1100 y 1000 cm^{-1} las cuales se asocian a las frecuencias de los enlaces alcoxi (Si-OCH3). Estas se atribuyen a vibraciones asimétricas de alargamiento lo cual nos confirma la presencia del silano en la carga.

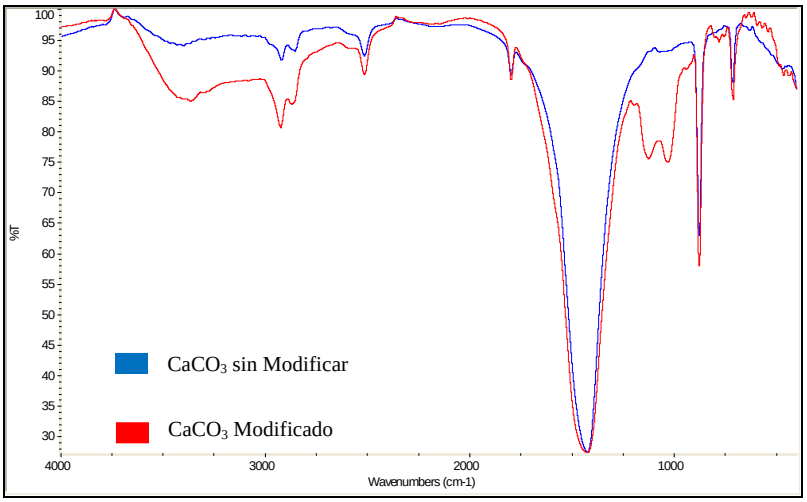


Figura 6. 2. Espectros IR de $CaCO_3$ nanométrico modificado y sin modificar.

6.2 Contenido de Insolubles.

Un polímero entrecruzado (reticulado), es un polímero cuyas cadenas adyacentes se unen mediante enlaces covalentes formando una red tridimensional. Este proceso puede llevarse a cabo durante la síntesis o mediante reacciones químicas irreversibles que normalmente ocurren a alta temperatura. El entrecruzamiento en materiales poliméricos nos da la posibilidad de obtener productos con propiedades térmicas y mecánicas mejoradas.

En el caso del PVC se ha intentado la formación de una estructura tridimensional mediante agentes de entrecruzamiento. Este método se basa en la capacidad química de los átomos de cloro para ser sustituidos por otros átomos o grupos. Se requiere que el grupo introducido sea de carácter bifuncional para dar lugar a un polímero entrecruzado.

Un gel es una red entrecruzada de polímeros, la cual absorbe disolvente pero es insoluble en él. En los geles químicos la red está formada por enlaces covalentes, los cuales son muy fuertes y su ruptura conduce a la degradación del material. El entrecruzamiento dificulta la movilidad de las cadenas del polímero, disminuyendo así el hinchamiento.

Este trabajo estudia el entrecruzamiento químico del PVC utilizando como agente de entrecruzamiento el grupo silano, éste ha sido incorporado en la formulación del PVC de dos maneras, modificando la carga y añadiéndolo directamente a la formulación durante la preparación de la mezcla seca (dry blend), lo cual ha sido la manera convencional de realizarlo. Esta forma de incorporación del silano a la formulación presenta ciertas limitaciones debido a que se ha encontrado que durante el procesamiento las muestras pueden presentar entrecruzamiento prematuro.

La determinación del contenido de insolubles mediante una extracción Soxhlet proporciona evidencia de que existe, en la muestra, una cierta cantidad de material que no puede ser disuelto, por lo que se ha utilizado como una manera de corroborar si se ha efectuado el entrecruzamiento.

Se llevó a cabo la extracción en muestras con carga nanométrica con un contenido de carga de 7.5 phr. Los resultados de estas determinaciones, se presentan en la Tabla 6.2. El contenido de insolubles se refiere a presencia de carga y material entrecruzado [58]

Tabla 6. 2. Contenido de insolubles en muestras con 7.5 phr de carga nanométrica, y en muestra sin carga. Entrecruzadas (8h) y sin entrecruzar.

Muestra	**% de insolubles**	
	Sin entrecruzar	**Entrecruzada**
Blanco	5	
Modificado	6	18
Silano	36	42
Silano sin carga	33	37

La figura 6.3 indica los resultados de contenido de insolubles de las muestras con 7.5 phr de carga nanométrica con y sin entrecruzar. Se puede observar que en las muestras sin entrecruzar existe cierto contenido de insolubles. Éste corresponde al contenido de carga y de material entrecruzado presente. En las muestras sin entrecruzar, donde se añade silano directamente en la formulación, se puede apreciar alto contenido de insolubles con respecto al blanco lo cual puede atribuirse a un entrecruzamiento prematuro. Mientras que el aumento en el contenido de insolubles en la muestra que contiene la carga modificada es considerablemente menor.

Por otro lado, y como era de esperarse, cada muestra después de entrecruzarse presenta un aumento en el contenido de insolubles. La muestra con carga modificada presenta el mayor aumento mientras que las muestras donde se añadió el silano directamente en la formulación presentan un aumento no mayor del 14 % cada una. Lo que nos indica que en estas últimas muestras el mayor grado de entrecruzamiento ocurre durante su procesamiento. El aumento en el contendido de insolubles que se presenta en las muestras entrecruzadas, indica que se llevó a cabo la formación de una red tridimensional durante el entrecruzamiento.

Se puede destacar que en la muestra donde se modifica la carga se logra controlar el entrecruzamiento prematuro y obtener un aumento significativo de insolubles después de entrecruzar la muestra. El cual podría ser suficiente para mejorar las propiedades mecánicas y térmicas del material.

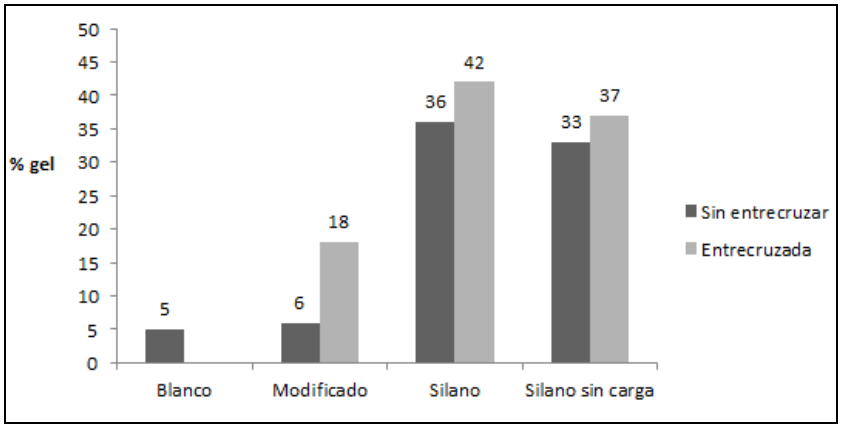


Figura 6. 3. Contenido de insolubles en muestras con 7.5 phr de $CaCO_3$ nanométrico, entrecruzadas (8h) y sin entrecruzar.

6.3Análisis Termogravimétrico TGA.

El proceso de descomposición de los polímeros en comparación con los materiales inorgánicos se torna complejo debido a que en los polímeros la atmósfera afecta el proceso de descomposición. El análisis termogravimétrico permite registrar las pérdidas de peso del material durante un barrido de temperatura controlado. La degradación térmica ocurre en dos etapas, una en una atmósfera inerte (Nitrógeno) y la segunda en atmósfera reactiva (Aire).

En el caso del PVC el 80% [57] de pérdida de peso ocurre bajo atmósfera inerte y sucede en un intervalo de temperaturas de 200-600°C. En este intervalo hay dos pérdidas de peso, la mayor pérdida ocurre en la región de 200-400°C y se atribuye a la eliminación de HCl y plastificantes. La otra pérdida ocurre en el intervalo de 400-600°C y resulta de la volatilización de cualquier otro componente, así como de fragmentos de hidrocarburos insaturados. La descomposición bajo atmósfera de aire ocurre en el intervalo de 600-800 °C.

Con el fin de investigar el efecto que tiene la presencia del silano sobre la estabilidad térmica del PVC, se analizaron las muestras con carga nanométrica antes y después del entrecruzamiento. Estas muestras son; el blanco, la que contiene carga modificada y las de silano añadido directamente en la formulación (con carga y sin carga). Las tablas 6.3 y 6.4 muestran los resultados de TGA de las muestras sin entrecruzar y entrecruzadas respectivamente.

Tabla 6. 3. Resultados de TGA de muestras sin entrecruzar.

Muestra	**1ª pérdida**		**2ª pérdida**		**3ª pérdida**		**Residuo inorgánico**
	T °C	**%**	**T °C**	**%**	T °C	**%**	**%**
Blanco	290.83	55.01	452	23.51	636	11.45	7.564
Modificado	294.68	54.55	451.87	23.57	634	9.845	9.792
Silano	274.77	58.87	451.87	26.32	631	8.615	6.179
Silano sin carga	274.77	61.18	453.97	26.81	626	9.649	1.246

Tabla 6. 4. Resultados de TGA de muestras entrecruzadas.

Muestra	1ª pérdida		2ª pérdida		3ª pérdida		Residuo inorgánico
	T °C	%	T °C	%	T °C	%	%
Modificado #	313.83	54.08	467.10	28.37	618.52	8.86	7.965
Silano #	286.71	55.52	462.38	21.31	616.82	15.62	7.549
Silano sin carga #	285.25	61.77	474.93	26.49	614.31	9.88	1.215

La figura 6.4 muestra los resultados de TGA de las cuatro muestras sin entrecruzar. Donde se puede apreciar claramente las tres pérdidas características del PVC. La primera pérdida que se asocia con el desprendimiento de HCl durante la degradación térmica del PVC; en este caso, ocurre en el intervalo de 274-294 °C, la segunda pérdida se presenta alrededor de 450 °C y se asocia con la ruptura carbón-carbón, la tercera pérdida se refiere a la formación de CO_2 y se da a una temperatura mayor a los 600 °C.

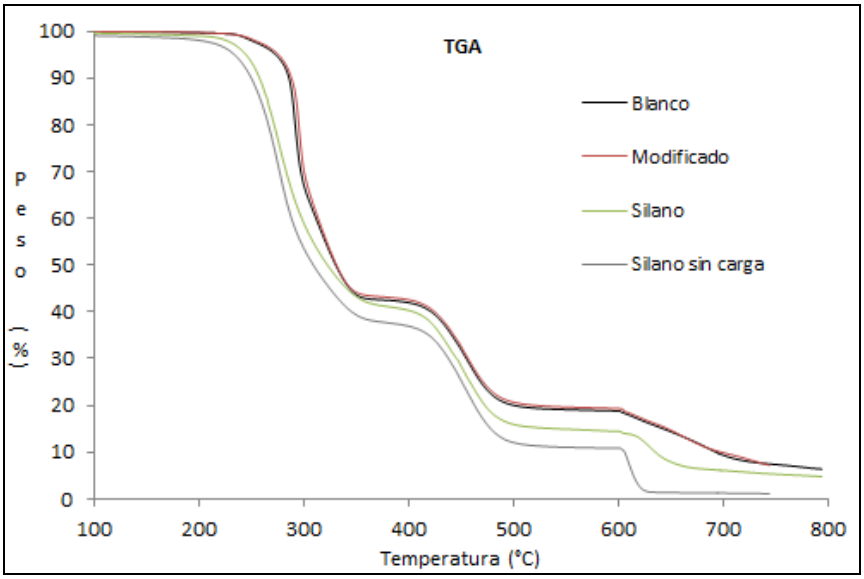


Figura 6. 4. Termograma de TGA para muestras con carga nanométrica.

En las muestras sin entrecruzar, se observa en la que contiene carga modificada un pequeño desplazamiento del inicio del desprendimiento de ácido clorhídrico, hacia temperaturas mayores; en tanto las muestras que contienen silano incorporado directamente en la formulación lo desplazan hacia menores temperaturas.

La muestra con carga modificada parece mejorar la estabilidad térmica del material en comparación al blanco y a las muestras que contienen silano añadido directamente en la formulación. Lo anterior podría atribuirse a una mejor interacción carga matriz cuando el silano se encuentra modificando la carga, ya que al estar incorporado directamente éste promueve la degradación, debido a la reactividad del grupo amino, el cual promueve el inicio de la dehidrocloración. (Gilbert y Garcia-Quesada) [50,51].

Por otro lado, la figura 6.5 muestra el cambio de coloración de las muestras analizadas por TGA. En la cual se puede observar que el color va desde el color característico del PVC virgen pasando por el amarillo claro, naranja y café. Lo que pudiera estar relacionado con el inicio de la degradación. Cabe señalar que esta coloración la presenta después del moldeo por compresión.

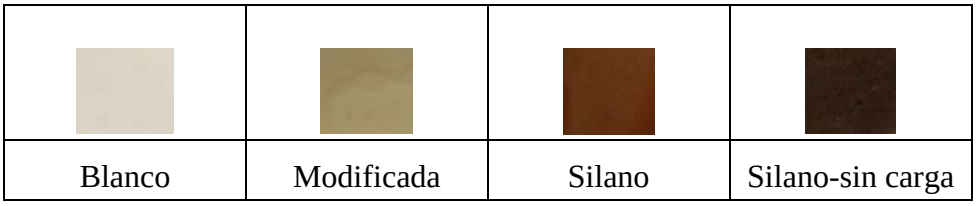


Figura 6. 5. Coloración de muestras analizadas por TGA.

La figura 6.6 muestra los resultados de la primera pérdida y la primera derivada de las muestras con y sin entrecruzar, la cual se refiere al inicio de la degradación del PVC, ya que como se mencionó anteriormente esta pérdida corresponde al desprendimiento del HCl.

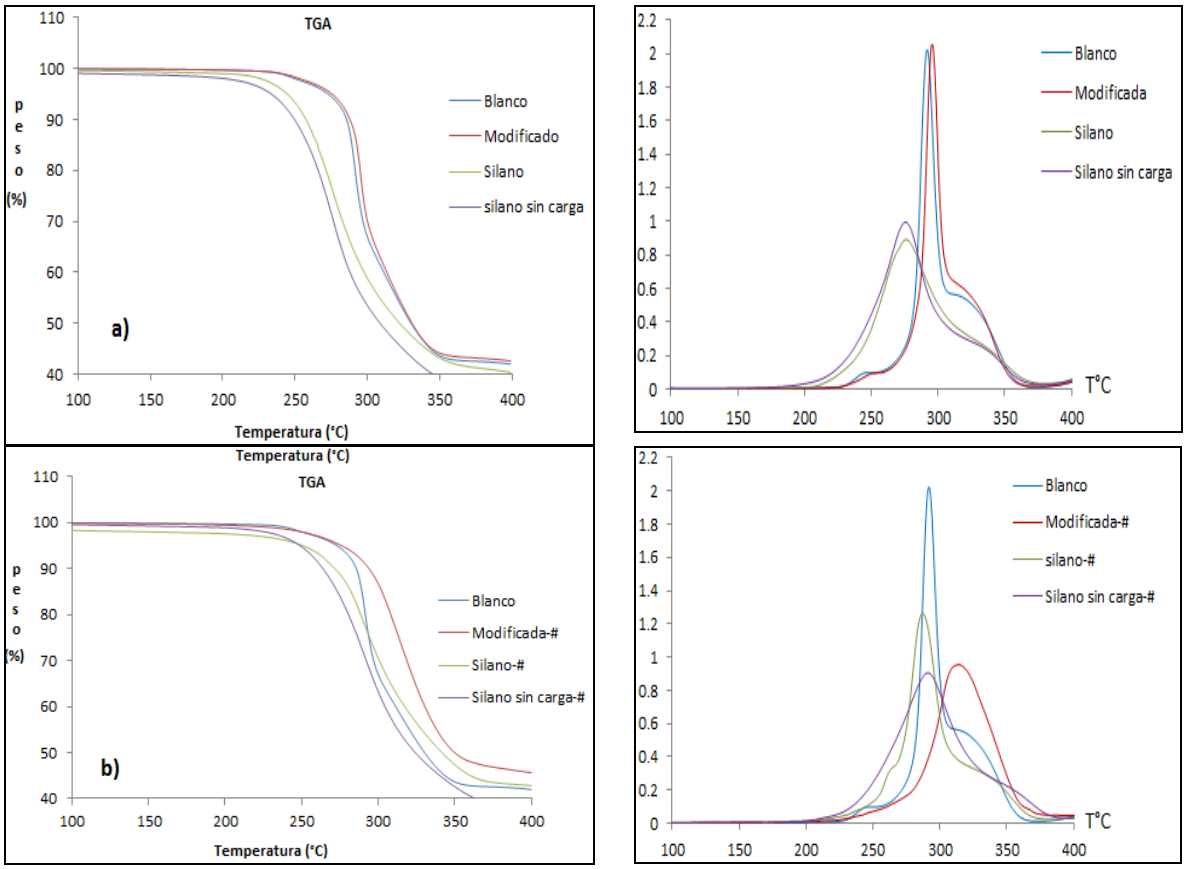


Figura 6. 6. Primera pérdida y primera derivada observada durante el análisis de TGA Para muestras sin entrecruzar (a) y entrecruzadas (b).

Se observa en la figura 6.6 como todas las muestras después del entrecruzamiento desplazan el inicio de la degradación a mayores temperaturas con respecto a las muestras sin entrecruzar. Siendo la muestra que contiene carga nanométrica modificada la que presentó mayor desplazamiento (aproximadamente 19 °C). Mientras que en las muestras donde el silano es añadido directamente en la formulación, el desplazamiento observado fue < 10 °C.

De acuerdo a los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico se puede apreciar que, después del entrecruzamiento, se logra una mejora en la estabilidad térmica de las muestras la cual es más evidente en las que contienen carga modificada. Esto se puede atribuir a la presencia de una red tridimensional en las muestras entrecruzadas, producto del tratamiento térmico. El porqué de la mayor estabilidad térmica en las muestras con carga modificada, podría atribuirse a la formación más homogénea de la red tridimensional.

6.4Análisis Termomecánico TMA.

Este análisis permite determinar cambios dimensionales en los materiales con respecto a la temperatura. Se recurrió a esta técnica con el fin de detectar el efecto del silano sobre la temperatura de reblandecimiento de las muestras donde el silano modifica al $CaCO_3$ y donde se añadió directamente en la formulación.

La figura 6.7 muestra el resultado del análisis de una muestra de PVC con 7.5 phr de $CaCO_3$ de tamaño nanométrico (blanco). Podemos observar una temperatura de reblandecimiento que corresponde al punto mínimo de la segunda derivada del cambio de dimensión. Esta señala la temperatura a la que ocurre el cambio de dimensión máximo en la muestra.

Si bien es importante reportar la temperatura de reblandecimiento, también es importante comparar las características de deformación que presentan las muestras con/sin carga, con/sin entrecruzar, etc. pues se puede analizar el efecto que las diferentes variables tienen sobre las características de estabilidad dimensional de las muestras estudiadas bajo ciertas condiciones de temperatura.

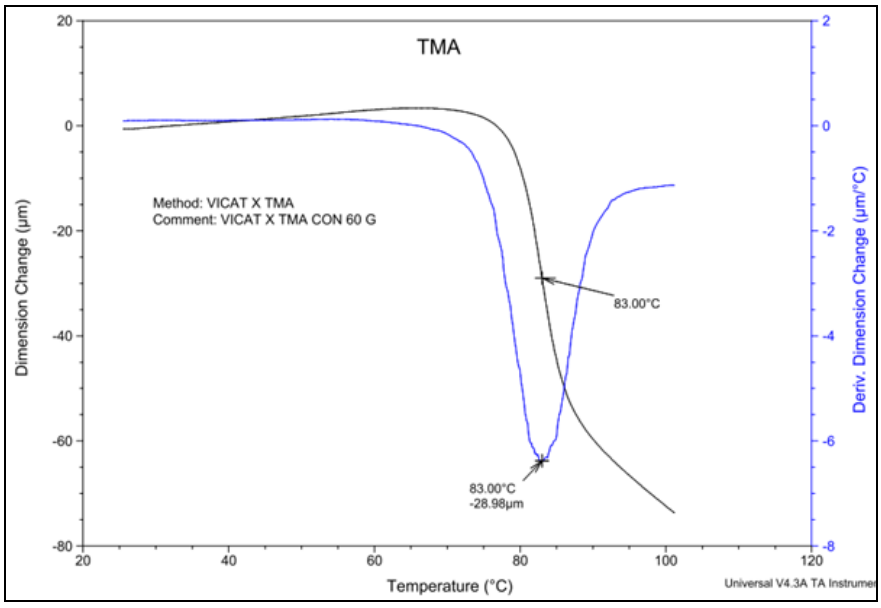


Figura 6. 7. TMA de muestra con carga nanométrica (blanco), sin silano.

Las tablas 6.5 y 6.6 reportan los resultados del cambio de dimensión máximo y la temperatura a la cual sucedió dicho cambio.

Tabla 6. 5. Cambio de dimensión o deformación de muestras con 7.5 phr de $CaCO_3$ nanométrico. Entrecruzadas (8 h) y sin entrecruzar.

Muestra	µm	
	Sin entrecruzar	Entrecruzada
Blanco	-29	
Modificado	-52	-26
Silano	-45	-40

Tabla 6. 6. Temperatura de reblandecimiento de muestras con 7.5 phr de $CaCO_3$ nanométrico. Entrecruzadas (8 h) y sin entrecruzar.

Muestra	T °C	
	Sin entrecruzar	Entrecruzada
Blanco	83	
Modificado	82	82
Silano	80	82

En la figura 6.8 se presentan los resultados de TMA de muestras con carga nanométrica (7.5 phr), entrecruzadas y sin entrecruzar. Se puede observar una disminución del valor de la deformación cuando las muestras son entrecruzadas. Observándose en las muestras con carga modificada el mayor porciento de disminución, equivalente al 50%; siendo la única muestra que presenta menor deformación respecto al blanco. Mientras tanto la muestra con silano añadido directamente en la formulación presentan un 11 % de disminución. Lo anterior se puede atribuir a la formación de una red tridimensional más homogénea, obtenida a partir de una mejor distribución del silano al estar injertado en la carga para después entrecruzarse.

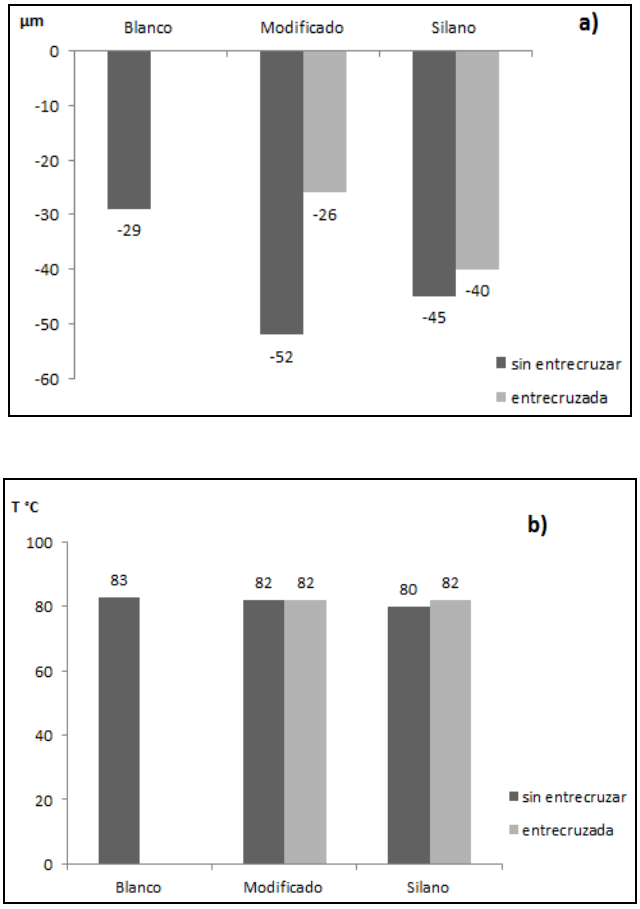


Figura 6.8. TMA muestras nanométricas sin entrecruzar y entrecruzadas (8h). 7.5 phr de carga. a) cambio de dimensión. b) Temperatura de Reblandecimiento.

6.5 Análisis Dinámico Mecánico DMA.

Este análisis estudia la influencia de la estructura molecular sobre las propiedades físicas de los polímeros ya que puede detectar cambios en la movilidad interna molecular dando información sobre la temperatura de transición vítrea, T_g, cristalinidad y entrecruzamiento de polímeros. El módulo elástico E' (almacenamiento), es la respuesta elástica del material que corresponde a la energía totalmente recuperable. El módulo de pérdida E'', es la respuesta viscosa del material, es la energía disipada en forma de calor cuando se deforma la muestra.

La T_g es considerada la característica más importante de un material con respecto a sus propiedades mecánicas, sobre todo en los polímeros amorfos (que es el caso de nuestro material). Algunos de los criterios para asignar el valor de T_g son: el máximo en el pico de tan delta o del log E''. Estas asignaciones suelen variar en algunos ºC, por lo que normalmente se toma alguna de ellas como referencia con propósitos comparativos.

En una muestra analizada por DMA se espera que a bajas temperaturas predomine el comportamiento elástico y, debido al incremento de la temperatura, el material eventualmente comience a fluir, bajo dichas condiciones predomina el comportamiento viscoso del material.

La figura 6.9 muestra un termograma característico del análisis dinámico mecánico de una muestra con carga nanométrica sin silano (blanco), mostrando los valores de módulo de almacenamiento, módulo de pérdida y tan delta. Se considerara la temperatura del máximo en el pico de Tan Delta como la T_g del material.

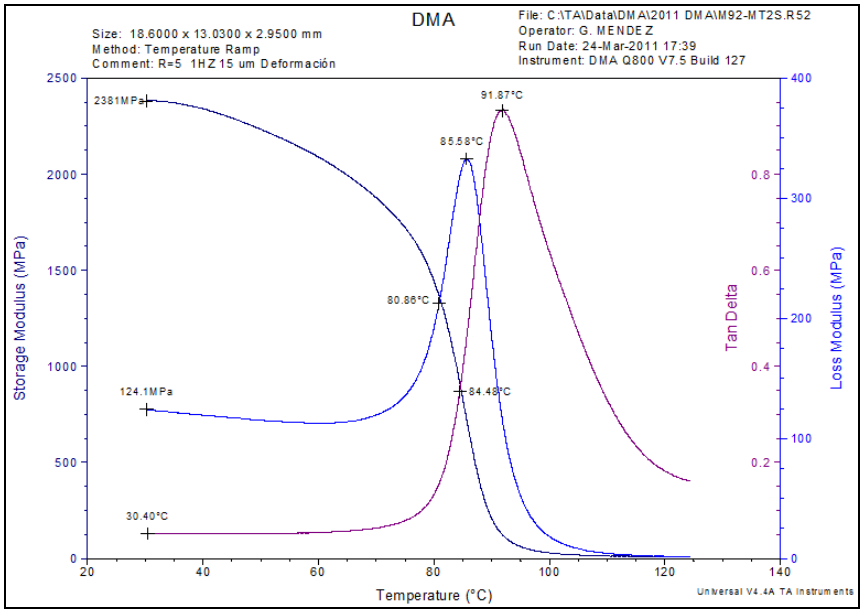


Figura 6.9. DMA de muestra con carga nanométrica (blanco), sin silano.

En las tablas 6.7 y 6.8 se presentan los resultados de DMA de las diferentes muestras analizadas.

Tabla 6. 7. DMA de muestras con 2 diferentes contenidos de $CaCO_3$ nanométrico. 8 h de entrecruzamiento

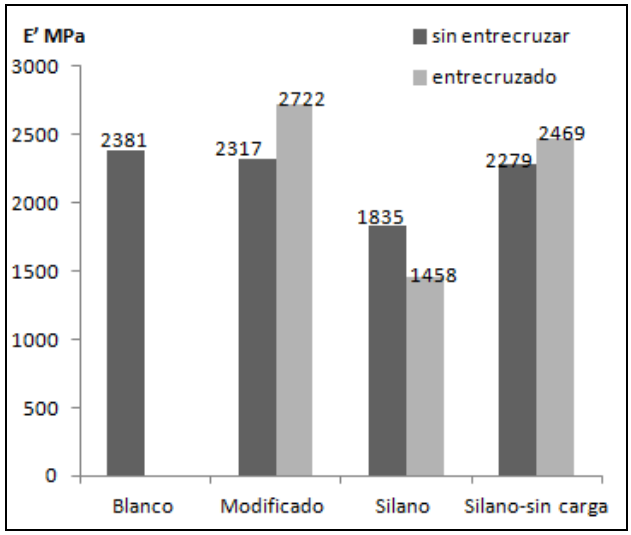
Muestra	7.5 phr		3.75 phr	
	E' MPa	Tan Delta °C	E' MPa	Tan Delta °C
Blanco	2381	92	2588	90
Modificado	2317	93	2465	93
Modificado - #	2722	93	2635	93
Silano	1835	91	2204	86
Silano - #	1458	93	1901	89

Tabla 6. 8. DMA de muestra sin $CaCO_3$ sin entrecruzar y entrecruzada 8 h

Muestra	E' MPa	Tan Delta °C
Sin carga	2279	89
Sin carga-#	2469	93

La figura 6.10 indica los resultados de módulo elástico y tan delta de muestras con carga nanométrica con y sin entrecruzar, las cuales tienen un contenido de carga de 7.5 phr. Se puede observar respecto a las muestras sin entrecruzar que las entrecruzadas presentan un aumento del módulo del 15 % en la muestra donde se modifica la carga y de un 8 % en la de silano sin carga.

Por otro lado estas muestras entrecruzadas con respecto al blanco presentan un aumento del 13 y 4 % respectivamente. Lo que nos indica que la muestra con carga modificada presenta el mayor aumento de módulo después del entrecruzamiento, lo cual se puede atribuir a una mejor distribución del silano, logrando la formación de una red tridimensional mas homogénea y volviendo más rígido al material. Por otro lado, respecto al blanco la muestra con silano y con carga muestra menores módulos antes y después de entrecruzar. Lo que indica que posiblemente exista una interacción inadecuada carga-matriz al añadir el silano directamente en la formulación.



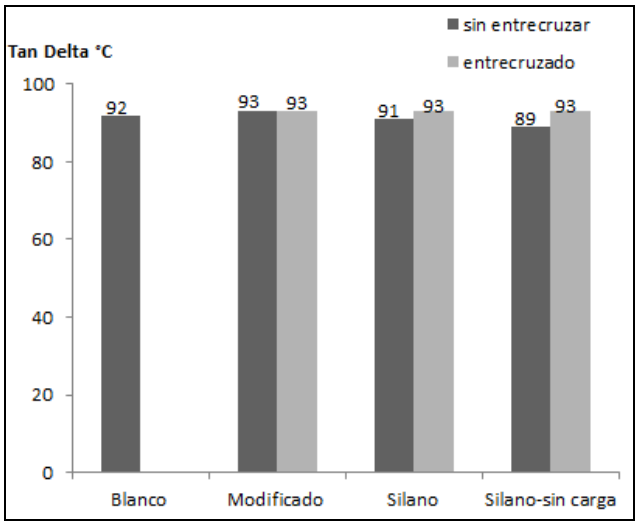


Figura 6.10. DMA. Módulo elástico de muestras nanométricas sin entrecruzar y entrecruzadas (8h). 7.5 phr de carga. a) Módulo elástico. b) tan Delta.

Con el fin de evaluar el efecto del contendido de carga, se analizan a dos diferentes contenidos las muestras que contienen carga modificada después del entrecruzamiento. Los resultados se muestran en la figura 6.11. Se observa en ambas muestras con carga modificada un aumento del módulo elástico con respecto a su blanco.

La muestra con mayor contenido presenta un aumento del 13 % respecto a su blanco, mientras que la muestra con menor contenido presenta un aumento del 2 %. La muestra con mayor contenido de carga es la que presenta el mayor valor de módulo elástico. Lo anterior se puede atribuir a que a mayor contendido de carga modificada, mayor concentración de silano, lo que favorece un mayor entrecruzamiento.

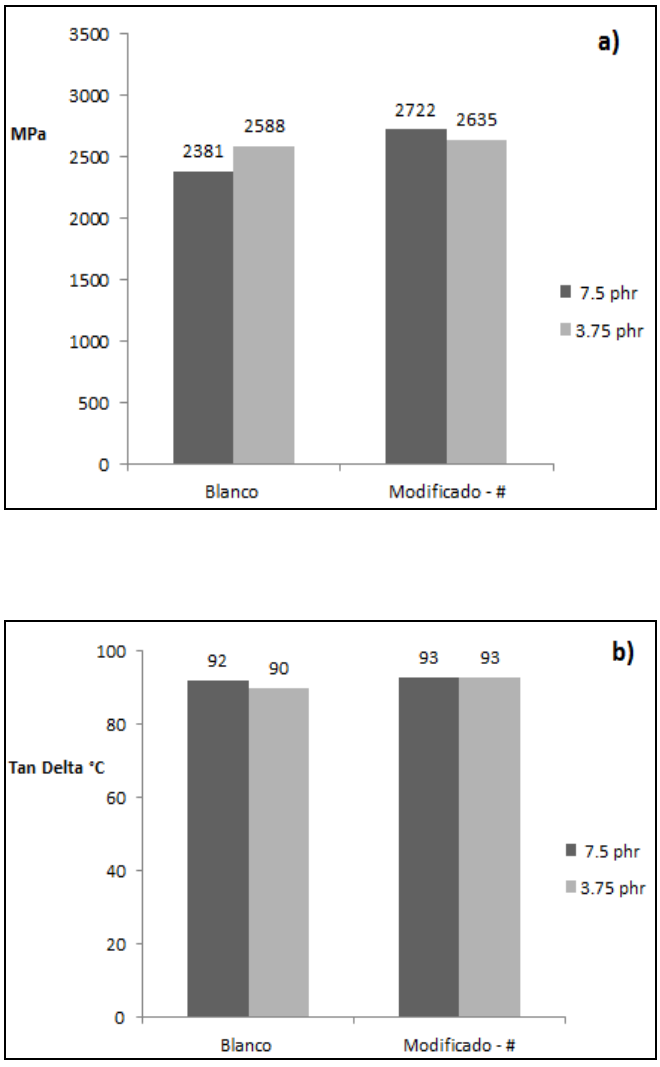


Figura 6.11. DMA. Módulo elástico de formulaciones con diferentes contenidos carga nanométrica sin entrecruzar y entrecruzadas (8h). a) módulo elástico. b) tan Delta.

6.6 Resistencia al Impacto.

La utilización de polímeros en aplicaciones específicas, exige una mejora en propiedades. Por lo tanto, se requiere de ensayos que simulen con precisión las condiciones finales de uso. Entre los cuales se encuentra la evaluación de la resistencia al impacto. El objetivo de esta prueba es observar el comportamiento de un material al ser impactado en un punto específico. Los resultados de las muestras analizadas se muestran en las tablas 6.9 y 6.10.

Tabla 6. 9. Resultados de resistencia al impacto de muestras con diferentes contenidos de $CaCO_3$ nanométrico, entrecruzadas y sin entrecruzar. 8 h de entrecruzamiento.

Muestra	**7.5 phr de $CaCO_3$**		**3.75 phr de $CaCO_3$**	
	J/m		**J/m**	
	Sin entrecruzar	**Entrecruzadas**	**Sin entrecruzar**	**Entrecruzadas**
Blanco	50		56	
Modificado	30	85	52	39
Silano	38	68	44	70

Tabla 6. 10. Resultados de resistencia al Impacto de muestra sin Carga. Entrecruzada y sin entrecruzar.

Muestra	**J/m**	
	Sin entrecruzar	**Entrecruzada**
Silano sin carga	61	84

En la figura 6.12 se observan los resultados de resistencia al impacto de muestras con 7.5 phr de carga nanométrica con y sin entrecruzamiento. Se puede observar que la tendencia en todas las muestras es aumentar la resistencia al impacto después del entrecruzamiento.

Respecto al blanco todas las muestras entrecruzadas presentan aumentos en la resistencia al impacto. De todas las muestras analizadas, la muestra con carga modificada presentó el mayor incremento (70%). Lo que demuestra la formación de una red tridimensional, volviendo más rígido el material, sin verse afectada su tenacidad.

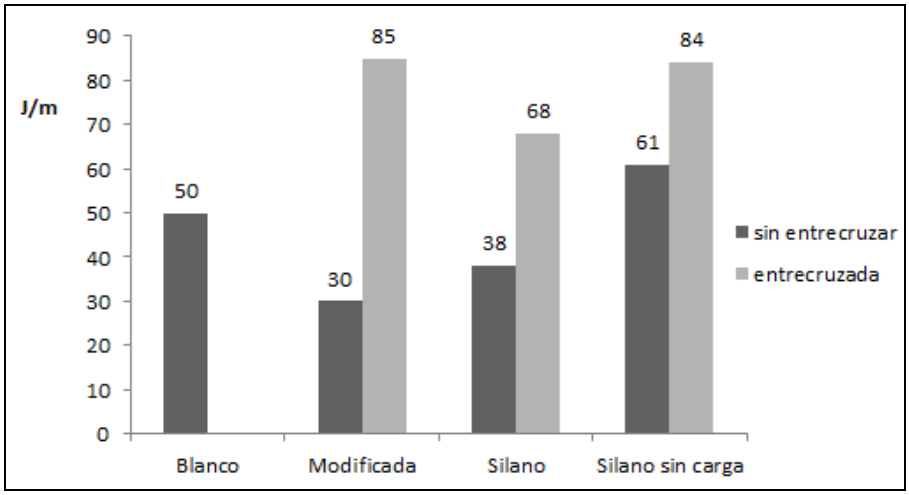


Figura 6.12. Resultados de resistencia al impacto de formulaciones con 7.5 phr de carga nanométrica entrecruzadas (8 h) y sin entrecruzar.

La figura 6.13 reporta los resultados de muestras con dos distintos contenidos de carga nanométrica modificada y entrecruzada. En la cual podemos observar que la muestra con menor contenido de carga presenta menor resistencia al impacto. Esto debido posiblemente a que se ha probado que la incorporación de cargas inorgánicas en la matriz polimérica mejora las propiedades mecánicas, en particular la tenacidad sin disminuir la rigidez del polímero.

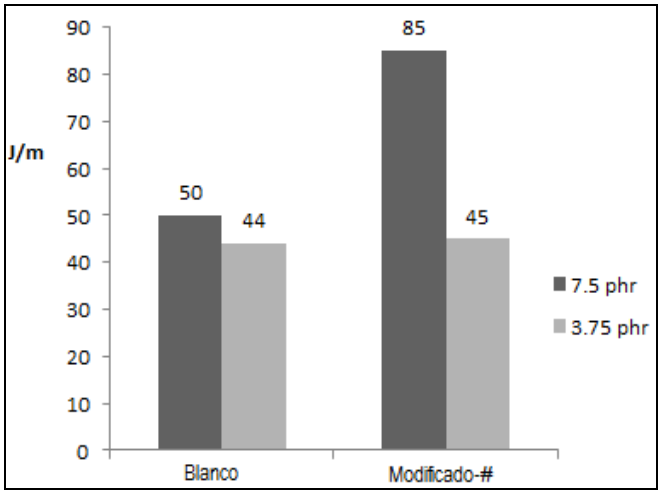


Figura 6.13. Resultados de resistencia al impacto de formulaciones entrecruzadas (8h) con diferente contenido de carga nanométrica.

6.7 Resistencia a la Tensión a alta temperatura.

Todos los polímeros actúan de manera diferente, lo que se debe principalmente a sus propiedades mecánicas, en las que incluye la resistencia a la tensión. Estas propiedades son originadas por la forma en que los átomos se enlazan entre sí e indican que tan bien soporta un material las fuerzas que se aplican sobre él. Los materiales sólidos responden a estas fuerzas con una deformación elástica, una deformación permanente o una fractura. Como resultado de este tipo de ensayos tenemos un diagrama esfuerzo – deformación. En este estudio se llevó a cabo la prueba a una temperatura de 110 °C. Las tablas 6.11 y 6.12 muestran los resultados de este ensayo.

Tabla 6. 11. Resultados de resistencia a la tensión y elongación para muestras con 7.5 phr de $CaCO_3$ nanométrico, entrecruzadas (8 h) y sin entrecruzar.

Muestra	Elongación a la Ruptura (%)		Tensión a la Ruptura (Kg/cm^2)	
	Sin entrecruzar	Entrecruzada	Sin entrecruzar	Entrecruzada
Blanco	210		44	
Modificado	177	200	38	45
Silano	202	166	50	51
Silano sin carga	303	187	72	48

Tabla 6. 12. Resultados de resistencia a la tensión y elongación para muestras con 3.75 phr de $CaCO_3$ nanométrico, entrecruzadas (8 h) y sin entrecruzar.

Muestra	Elongación a la Ruptura (%)		Tensión a la Ruptura (Kg/cm^2)	
	Sin entrecruzar	Entrecruzada	Sin entrecruzar	Entrecruzada
Modificado	217	167	44	40
Silano	162	206	34	49

Al comparar estos resultados con los de resistencia al impacto, nos da información sobre lo tenaz o frágil que se vuelve el material con el contenido de silano antes y después de entrecruzar la muestra. Lo anterior se logra al tomar en cuenta que un material disipa energía cuando logra deformarse lo suficiente antes de romper. Esto hace que la tenacidad del material incremente, logrando así un aumento en la resistencia al impacto.

Ya que en la gráfica de tensión- deformación, la medida de la tenacidad corresponde al área bajo la curva desde el origen hasta la ruptura. Caso contrario a un material muy rígido, el cual presentan un módulo elevado y poca deformación, lo que lo hace poco tenaz y lo convierte en quebradizo, es decir absorbe poca energía de Impacto.

La figura 6.14 reporta los resultados de elongación y tensión a la ruptura de muestras con 7.5 phr de carga nanométrica y de la muestra de Silano sin carga entrecruzadas (8h). La muestra con carga modificada presenta una elongación de 200 % y tensión 45 Kg/cm^2; proporcionándole la tenacidad suficiente para mostrar la mayor resistencia al impacto (85 J/m) de las muestras entrecruzadas. Lo que nos indica la presencia de una red tridimensional con una densidad de entrecruzamiento adecuado para ser un material rígido sin perder tenacidad.

Se puede observar que existe una relación de tensión vs deformación, en la cual pueden variar estos valores sin afectar la tenacidad del material. Esto se puede corroborar con los resultados de la muestra entrecruzada de silano sin carga, que presenta un valor de resistencia al impacto muy similar al de la muestra con carga modificada (84 J/m); mostrando valores de elongación y tensión a la ruptura de 187 % y 48 Kg/cm^2, respectivamente.

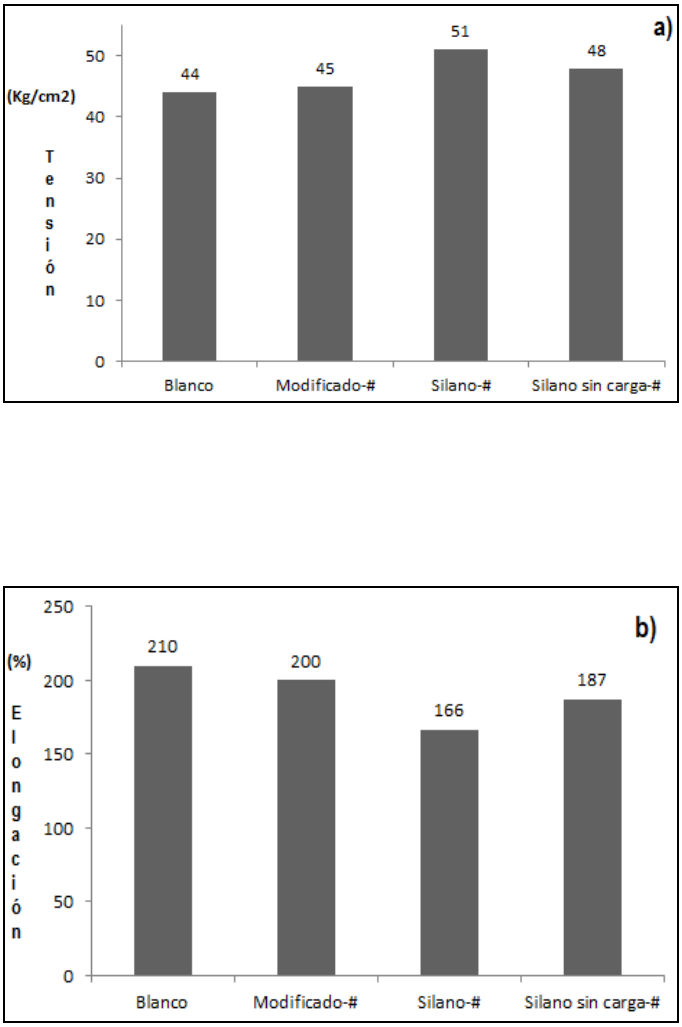


Figura 6.14. Resistencia a la tensión a alta Temperatura. Muestras con 7.5 phr de $CaCO_3$ nanométrico. Entrecruzadas y sin entrecruzar. 8h de entrecruzamiento. a) Tensión a la ruptura b) % elongación a la ruptura.

Con el fin de estudiar el efecto del contenido de carga, se analizaron las muestras entrecruzadas con carga modificada y con silano añadido directamente en la formulación, a dos diferentes contenidos de carga nanométrica. (3.75 y 7.5 phr). Los resultados de resistencia a la tensión y elongación se muestran en la figura 6.15.

Se puede apreciar en la muestra con menor contenido de carga una disminución en la tensión y en la elongación. Debido posiblemente a que a menor contenido de carga, la distribución de ésta sea más eficiente y al llevarse a cabo el entrecruzamiento, la red tridimensional sea más densa y vuelva al material más rígido, disminuyendo su tenacidad y convirtiéndolo en un material quebradizo. Corroborando los resultados de resistencia al impacto obtenidos.

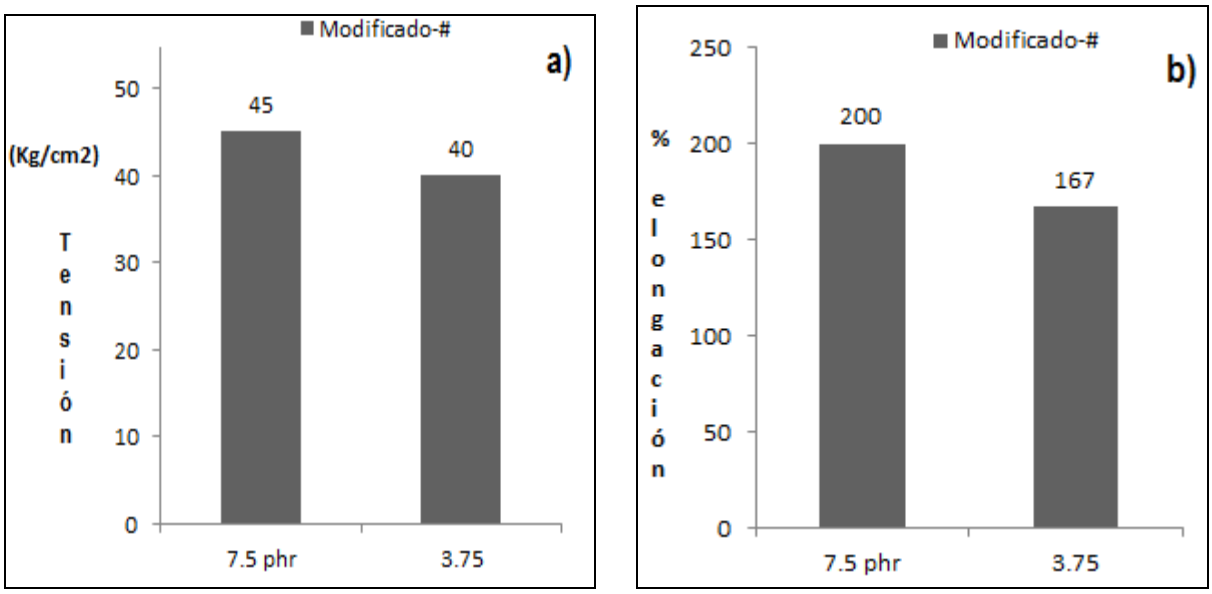


Figura 6.15. Muestras con 7.5 y 3.75 phr $CaCO_3$ nanométrico. Entrecruzadas (8h).
a) Tensión a la ruptura b). % elongación a la ruptura.

6.8 Microestructura - STEM.

Con el fin de observar la distribución y dispersión de la carga nanométrica en la matriz polimérica, se evaluaron micrografías de muestras con carga nanométrica modificada y sin entrecruzar. Como se sabe el uso de cargas nanométricas requiere procedimientos de incorporación que permitan una adecuada dispersión y distribución de las cargas en la matriz polimérica. La figura 6.16 muestra los resultados. Donde se puede observar que el tamaño de partícula promedio de la carga es de 70 nm aproximadamente, lo que indica que tiene buena dispersión, sin embargo se puede apreciar que está mal distribuida en la matriz polimérica, porque se observan pequeños agregados de carga.

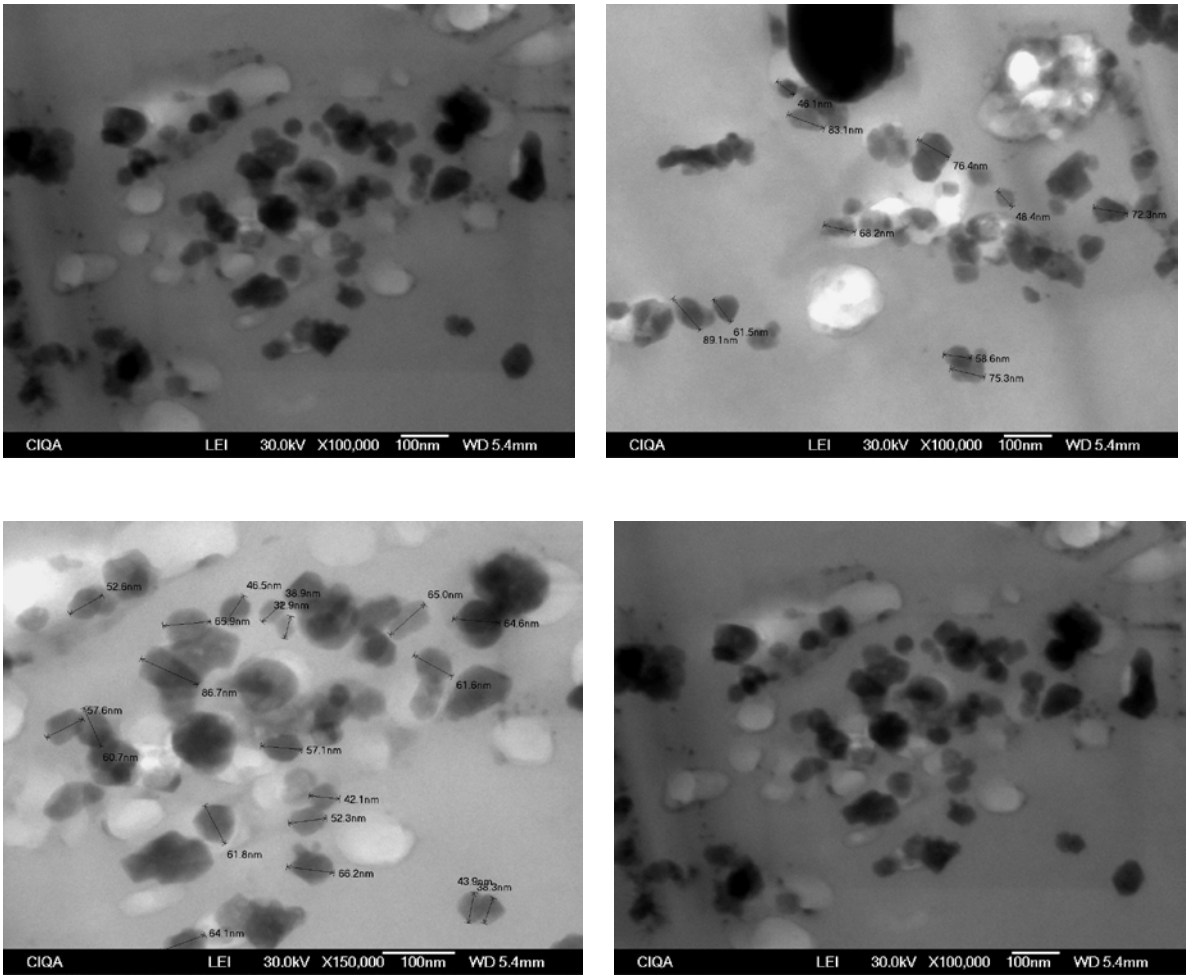


Figura 6.16. Muestra nanométrica con carga modificada y sin entrecruzar.

Conclusiones

7 CONCLUSIONES

Se logró el entrecruzamiento de PVC utilizando como agente entrecruzante el grupo silano injertado durante la modificación del carbonato de calcio nanométrico.

Se logró en la muestra modificada el mayor aumento de contenido de insolubles después del entrecruzamiento (67%). Ya que las muestras con silano añadido directamente a la formulación presentan altos contenidos de insolubles antes del entrecruzamiento; es decir, entrecruzamiento prematuro.

La estabilidad térmica se ve favorecida por la muestra modificada al desplazar el inicio de la degradación 20 °C por encima de las muestras que contienen silano añadido directamente en la formulación.

El valor más alto de módulo elástico fue para la muestra modificada entrecruzada. En cuanto a la resistencia a la tensión y a la deformación mantuvo parámetros que benefician la tenacidad, por lo que también presenta el valor más alto de energía de impacto.

Se puede concluir que el modificar la carga con el grupo silano, es una ruta adecuada para lograr el entrecruzamiento del PVC, evitando un entrecruzamiento prematuro, sin afectar su estabilidad térmica y logrando mejoras en ciertas propiedades mecánicas.

Trabajo a Futuro

8 TRABAJO A FUTURO

A la vista de los resultados expuestos, se puede afirmar que sería muy interesante llevar a cabo algunas variaciones en cuanto a:

1. Estudiar diferentes formas de incorporar la carga en la matriz polimérica, llevar a cabo la preparación de lotes de mayor tamaño para poder considerar cambios de temperatura durante la incorporación de los diferentes ingredientes de la formulación. Con el fin de estudiar el efecto sobre la dispersión y distribución de la carga nanométrica.

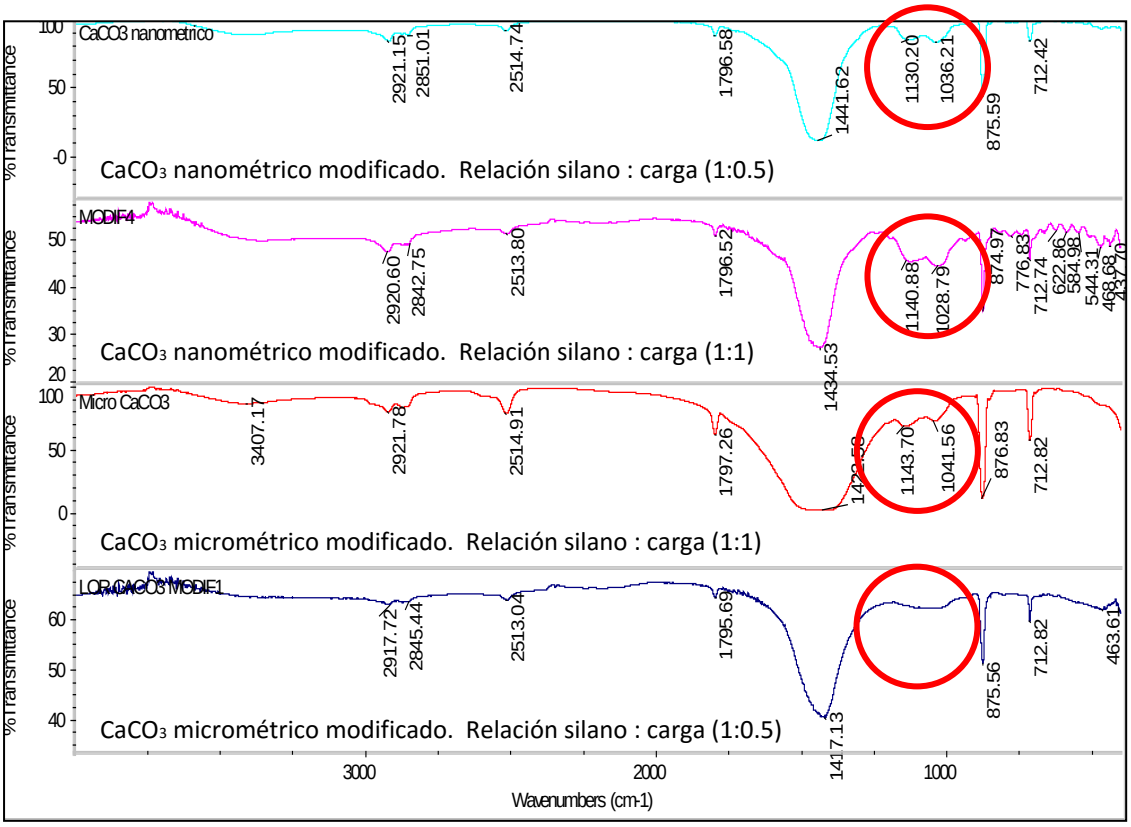
2. Considerando que durante el entrecruzamiento de las muestras, la difusión del agua a través del espesor de la muestra es un factor importante, se propone analizar el efecto variando el espesor de las probetas.

3. Al considerar la variación en el espesor de las muestras podría investigarse diferentes tiempos de entrecruzamiento, diferentes temperaturas de entrecruzamiento y diferentes contenidos de silano.

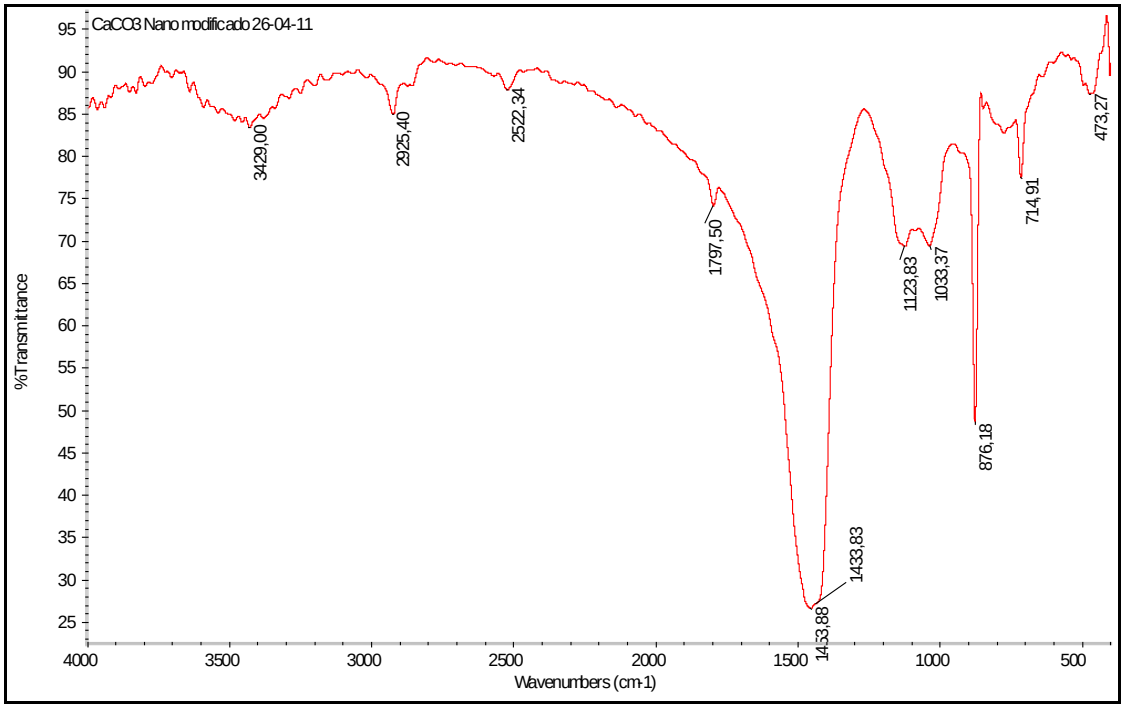
Anexos

9 ANEXOS.

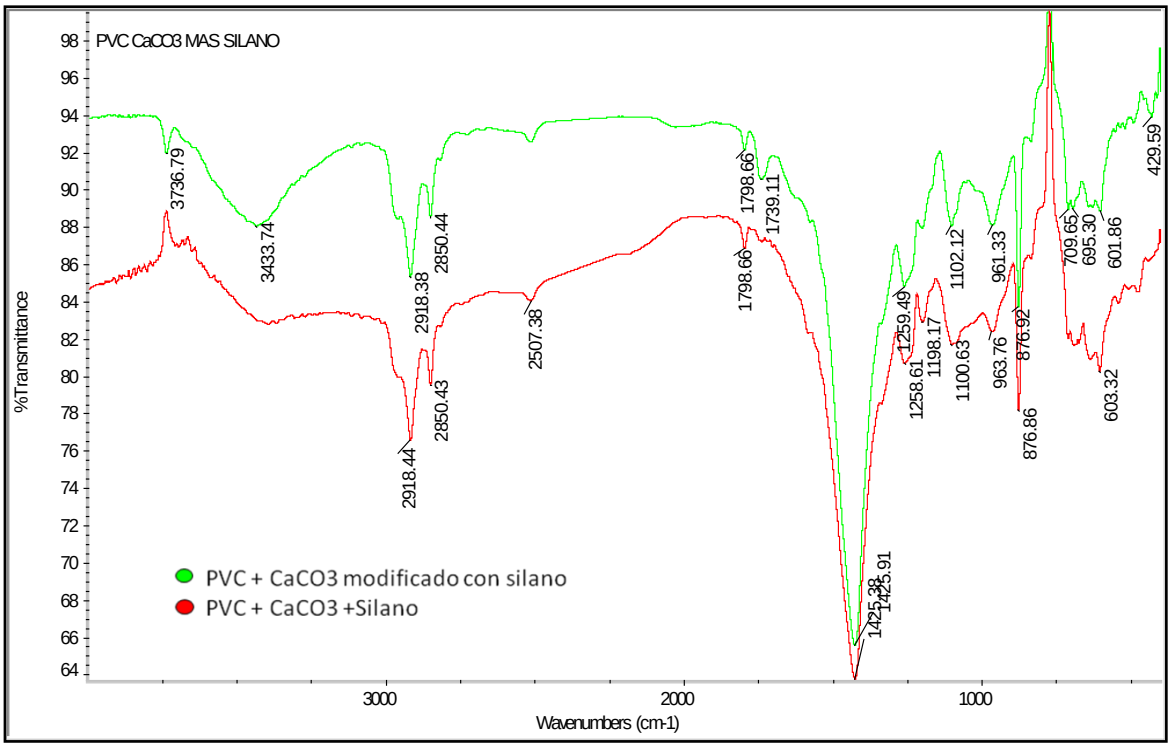
9.1 Análisis de Infrarrojo.



Espectros de $CaCO_3$ micro y nanométrico a dos diferentes concentraciones de silano cada uno.

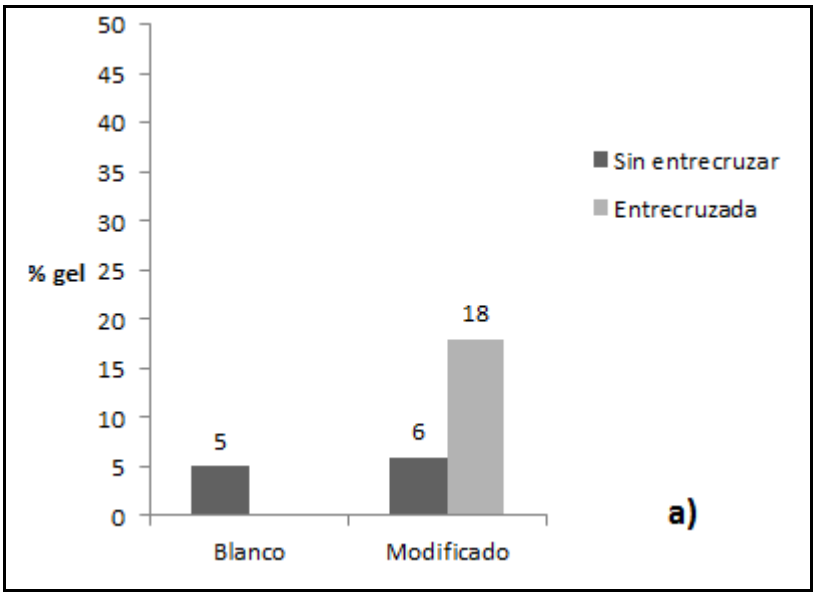


Espectro del Carbonato de Calcio nanométrico modificado.

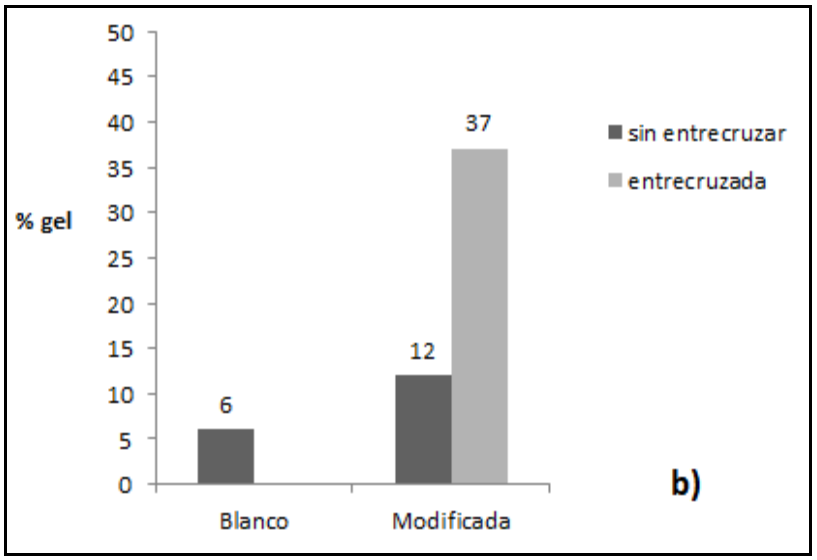


Espectros de formulaciones de PVC conteniendo $CaCO_3$ nanométrico.
Formulación con carga modificada.
Formulación con carga y silano añadido directamente en la formulación.

9.2 Contenido de insolubles.

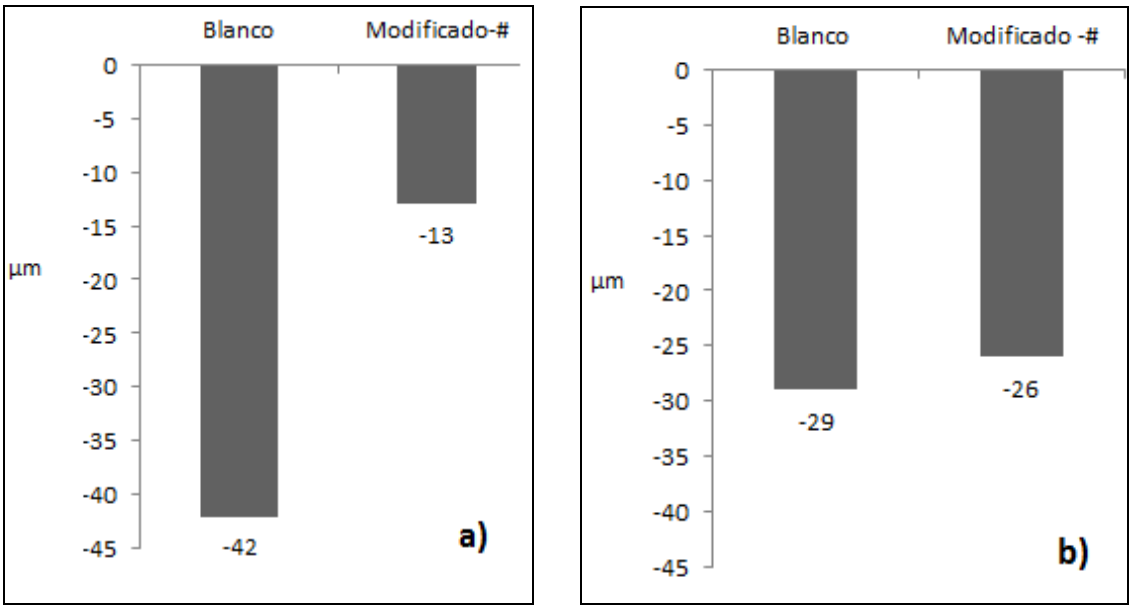


(a) Contenido de insolubles de muestras con 7.5 phr de carga nanométrica entrecruzadas (8h) y sin entrecruzar.

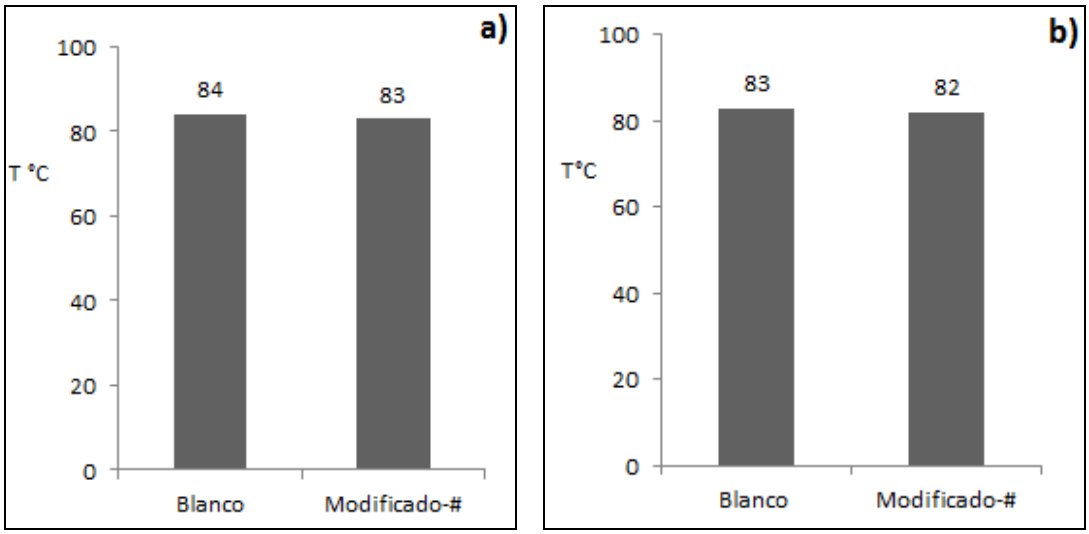


(b) Contenido de insolubles de muestras con 7.5 phr de carga micrométrica entrecruzadas (8h) y sin entrecruzar.

9.3. Análisis Termomecánico.

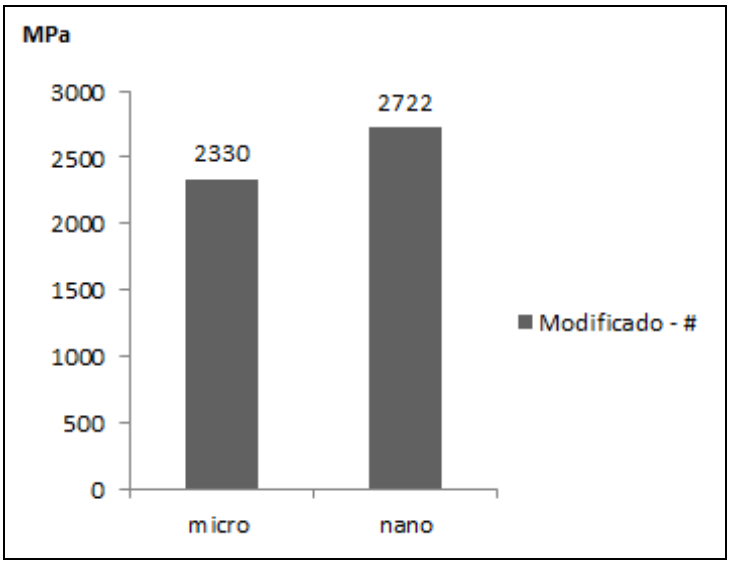


Cambio de dimensión en muestras blanco y con 7.5 phr de carga micro (a) y nanométrica (b) modificada y entrecruzadas (8h).



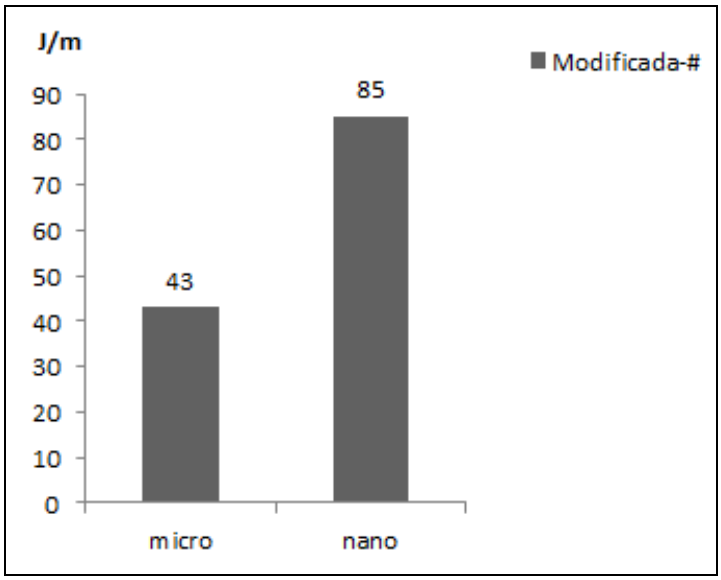
Temperatura de reblandecimiento en muestras blanco y con 7.5 phr de carga micro (a) y nanométrica (b) modificada entrecruzada (8h).

9.4. Módulo elástico.



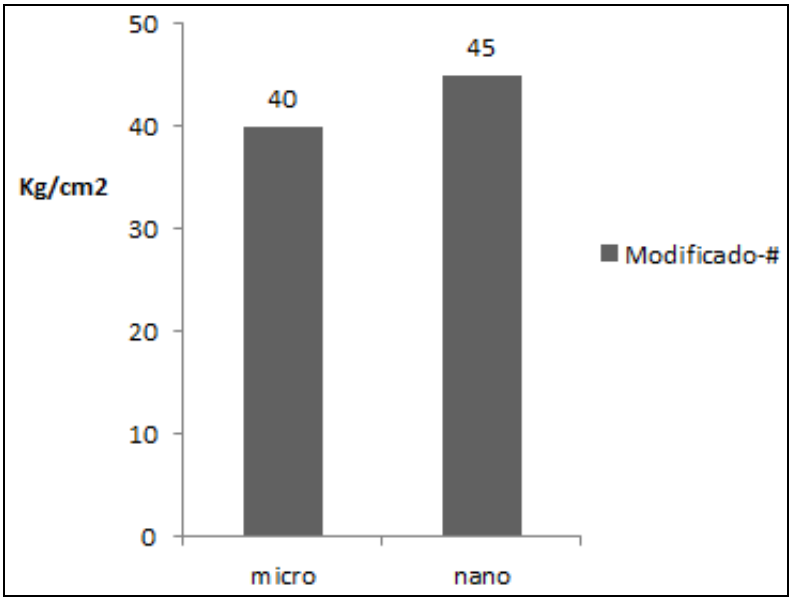
Módulo elástico para muestras entrecruzadas con 7.5 phr de carga modificada micro y nanométrica.

9.5 Resistencia al Impacto.

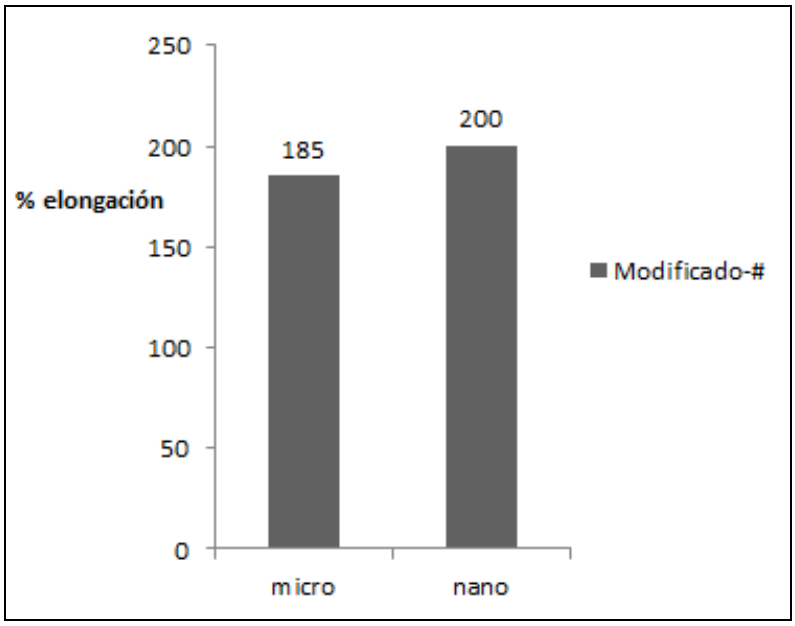


Resistencia al impacto para muestras entrecruzadas micro y nanométricas con 7.5 phr de carga modificada.

9.6 Resistencia a la Tensión a alta Temperatura.



Tensión a la ruptura para muestras entrecruzadas (8h) con 7.5 phr de $CaCO_3$ micro y nanométrico.



Elongación a la ruptura para muestras entrecruzadas (8h) con 7.5 phr de $CaCO_3$ micro y nanométrico.

Bibliografía

10 BIBLIOGRAFIA

1. M. Behal and V. Duchacek, J. Appl. Polymer. Sci. Vol. 37, 429-442 (1989).
2. L.P. Nethsinghe and M. Gilbert Polymer, , Vol. 29, p 1935 (Nov. 1988)
3. L. Panzer, ANTEC 88, pág 1421.
4. T. Hjertberg, R. Dahl, et. al., J. Appl. Polymer. Sci., Vol. 37, 1239-1251 (1989).
5. M.S. Hearn, J.D. Baird, L.P. Nethsinghe y M. Gilbert, Polymer, 31, 193 (1990).
6. K. Mori y Y. Nakamura, J. Poly. Sci., Polymer. Chem. Ed. 16, 2055 (1978)
7. A. Guyot et. al., Pure and Appl. Chem. 53, 401 (1981).
8. T. Hjertberg y E.M. Sorvik, Polymer, 24, 673 (1983).
9. T. Hjertberg y E.M. Sorvik, Polymer, 24, 685 (1983).
10. K. Mori y Y. Nakamura, J. Polym. Sci, Polymer. Chem. Ed. 16, 1981 (1978)
11. A.A. Miller, Ind. Eng. Chem., 51, 2171 (1959).
12. JPN Kojai Tokkyo Koho JP 60 42429 (8545429) 1988.
13. A.A. Miller, Ind. Eng. Chem. 51, 1271 (1959)
14. Pinner, S.H. Plastics 25, 35, (1960).
15. W.A. Salmon and L.D. Loan, J. Appl. Polymer. Sci, 16, 671 (1972).
16. N. Carenza, N. Gligo, G. Palma and L. Basolini, Eur. Polymer. J. 20,915 (1984).
17. S. Patrick. PVC Compounds and Processing. Volume 15, Number 3, 2004. Expert overviews covering the science and technology of rubber and plastics.
18. S. G. Patrick. Rapra rechology. PVC. Practical guide to Polyvinyl Chloride. 2005.
19. Nicholas P. Cheremisinoff, Ph. D. Noyes. Advanced polymer processing operations.
20. Manuel Fierro. Polímeros entrecruzados a base de PVC: síntesis, caracterización y propiedades. Tesis Doctoral. Universidad complutense de Madrid. 1997.
21. M. Hidalgo y Mijangos. PVC entrecruzado: un método para mejorar las propiedades mecánicas a alta temperatura. Revista de plásticos modernos. Vol.73. junio 97.
22. Cheng-ho Chen, Chih-Chun Teng, Shun-Fua Su, Wen-Chang Wu, Chien-Hsin Yang. Effects of microscale calcium carbonate and nanoescala calcium carbonate on the fusion, thermal, and mechanical characterizations of rigid Poly (vinyl chloride)/calcium carbonate composites. 2005.

23. W. V. Titow. PVC Technology. Fourth Edition.
24. Functional Filler for Plastics. Edited by M. Xanthos. 2005. Wileyvch.
25. R. N. Rothon. Particulate Fillers for Polymers. Volume 12, number 9, 2002. Rapra review
26. Henry Wiebking specialty Minerals Inc. Fillers in PVC a Review of the basics. 1998.
27. "Enciclopedia del Plástico 2000"; Centro Empresarial del Plástico.
28. "Enciclopedia del Plástico 2000".
29. O. S. Rodriguez-Fernández, M. Gilbert. Aminosilane Grafting of Plasticized Poly (vinyl choride) I. Extent and rate of Crosslinking. 1997.
30. Garcia-Castañeda C., Benavides R., Martinez Pardo., Carrasco Abrego H., Martinez Colunga G., "uso de radiación gamma para entrecruzar PVC rígido" XX congreso nacional de la SPM 2007
31. R.N. Rothon, The Coupling Agent Index, Intertech, Portland, USA, 2000.
32. Cheng-Ho Chen, Chih-Chun Teng, Shun-Fua Su, Wen-Chang Wu, Chien-Hsin Yang. Effects of Microscale Calcium Carbonate and Nanoscale Calcium Carbonate on the Fusion, Thermal, and Mechanical Characterizations of Rigid Poly(vinyl chloride)/Calcium Carbonate Composites. 8 August 2005; accepted 10 November 2005
33. Zhu, S.; Zhang, Y.; Zhang, C. Polymer Test 2003, 22, 539.
34. Chen; Wan, C. Y.; Zhang, Y.; Zhang, Y. X. Polymer Test 2004, 23, 169.
35. Shuisheng Sun[1], Chunzhong Li, Ling Zhang, HL Du[2] and JS Burnell-Gray[2]. Interfacial structures and mechanical properties of PVC composites reinforced by CaCO3 with different particle sizes and surface treatments. Polym Int 55:158–164 (2006) DOI: 10.1002/pi.1932
36. X. F. Zeng W. Y. Wang G. Q. Wang J. F. Chen. Influence of the diameter of CaCO3 particles on the mechanical and rheological properties of PVC composites. 23 March 2008
37. Isaura G. Yáñez-Flores and Marianne Gilbert, Cellular Polymers, **13**, 371(1994)
38. Isaura G. Yáñez-Flores, Rigoberto Ibarra-Gómez, Oliverio S. Rodríguez-Fernández, Marianne Gilbert, Eur. Polymer. J. 36, 2235-2241(2000).
39. Mori K., Nakamura Y., et. al. J.Appl. Polym.Sci. **22**, 2685(1978)
40. Mori K., Nakamura Y., et. al. J.Polym.Sci.; Polym.Chem.Ed. **16**,1981(1978)
41. Mori K., Nakamura Y., et. al. J.Polym.Sci.; Polym.Chem.Ed. **16**, 2055(1978)
42. Mori K., Nakamura Y., et. al. J.Appl.Polym.Sci., **30**, 1049(1985).

43. Dahl, R. PVC'93: The Future, Brighton U.K. 378, April 93.
44. B. Saethre y M. Gilbert. Polymer,**37**, 3379(1996).
45. Rodríguez-Fernández Ph. Thesis Loughborough University of Technology. England (1994).
46. Kelnar I. y Schatz M., J.Appl.PolymSci., 48, 657 (1993)
47. Kelnar I. y Schatz M., J.Appl.PolymSci., 48, 669 (1993)
48. Yu, Q., Zhu, S, Zhou W. Peroxide induced Crosslinking and Degradation of Poly(vinyl chloride) J.Pol.Sci.; Part A: Polymer Chemistry 36, 851-860(1998).
49. Gilbert M., García-Quesada JC. Crosslinking of rigid poly(vinyl chloride) Plast. Rubb.Comp. 28(3), 125-130(1999)
50. García-Quesada JC, Gilbert M. Peroxide Crosslinking of Unplasticized Poly(vinyl chloride) J.Appl.Pol.Sci. 77, 2657-2666(2000)
51. Marianne Gilbert and David J. Hitt. Property enhancement of PVC. Polymer Preprints, 42(2), 840(2001)
52. García-Quesada JC, Marcilla A, Gilbert M. Study of the pyrolisis behaviour of peroxide crosslinked unplasticized PVC J.of Analytical and Applied Pyrolisis, 58, 651-666(2001).
53. Kernar I, Whittle A., Burford R. y col., polymer, 50, 4066(2009).
54. Rodriguez O. y Gilbert M. Aminosilane Grafting of Plasticized poly (vinyl chloride). II. Grafting and Crosslinking reactions. J. Appl. Pol. Sci. 66,2121(1997)
55. Z. Mayer. J. Macromol. SCI.- Revs. Macromol. Chem., C10 (2), 263-292 (1974).
56. Kalyanee Sirisinha *, Walailuck Kamphunthong. Polymer Testing 28 (2009) 636–64.
57. Introduccion a la quimica de los polimeros. Raimond B. Seymour. University of southern Mississippi. Charles E. Carraher, Jr. college of science florida atlantic university.editorial reverté, S. A.
58. http://www.quiminet.com/ar2/ar_hgsAadvcarm-los-procesos-de-obtencion-del-carbonato-de-calcio.htm. Journal of Materials Education Vol. 23 (4-6): 203-219 (2001)

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero. El cual representó una parte fundamental para el logro de esta meta.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por permitir realizar este trabajo en sus instalaciones, otorgando el apoyo necesario para finalizarlo satisfactoriamente.

A todas aquellas personas que participaron en apoyo a la realización de este trabajo, brindándome orientación y ayuda para llevar a cabo los distintos análisis: Adán Herrera Guerrero, Ma. Concepción González Cantú, José López Rivera, Jesús Rodríguez Velázquez, J. Francisco Zendejo Rodríguez, Julieta Sánchez Salazar, Silvia Torres Rincón, Ma. Guadalupe Méndez Padilla, Ma. Luisa López Quintanilla, Miriam Lozano Estrada, Josefina Zamora Rodríguez, José Luis Saucedo Morales, Bertha Puente Urbina, Josué de Jesús Campos Ollervides y Sergio Zertuche Rodríguez.

A mis sinodales Dr. Saúl Sánchez Valdés, Dr. Roberto Benavides Cantú y M.C. Santiago Sánchez López por el tiempo empleado en la revisión y corrección de esta tesis. Gracias por sus consejos, sugerencias y enseñanzas.

A mis asesores M.C. Isaura Gpe. Yáñez Flores y Dr. Oliverio Rodríguez Fernández por aceptarme como tesista y por el apoyo brindado. Gracias por TODO.

Quiero dar las gracias a todas aquellas personas que de alguna manera con el diario convivir se han ido convirtiendo en personas muy queridas para mí, espero no defraudar jamás su amistad y conservarlas (os) para siempre.

Lidia Lara y Robert Lujan son lo máximo, cuando creo que he tenido demasiadas bendiciones, llegan ustedes y me demuestran que DIOS no termina de bendecirme. GRACIAS por estar siempre a mi lado, compartiendo comidas, risas, etc.

Quiero agradecer a la Sra. Imelda Vargas García por esa plática tan inspiradora la cual fue clave para estudiar la maestría. A Nancy Espinosa por la disponibilidad y apoyo. Gracias a ambas, por esa buena disposición y amabilidad que siempre brindan.

Un agradecimiento muy especial para mi asesora Isaura Yáñez por todo lo que significa para mí, un ejemplo, una amiga, una bendición, etc. GRACIAS maestra por compartir conmigo su tiempo. Gracias por sus correcciones, por sus enseñanzas y por sus consejos. Los atesorare por siempre. Dice proverbios 19:20 “Escucha el consejo, y recibe la corrección, para que seas sabio en tu vejez”. Créame todo lo que le aprendí lo pondré en práctica. “La Quiero Mucho”.

Lorena Leos Ortiz

DEDICATORIA

Dedico el tiempo y esfuerzo que significo el desarrollo y culminación de este trabajo;

Primeramente a DIOS nuestro señor por guiar mis pasos y mostrarse siempre a mi lado. Gracias Señor por mi familia, por las bendiciones que me has hecho llegar, y por el amor que me has dado siempre.

A mis padres J. Mercedes Ortiz Guevara y Rafael Leos Segovia (tita y tito) esperando estar cumpliendo lo que nos enseña DIOS en su palabra Proverbios 1:8. “Oye, hijo mío, la instrucción de tu padre, y no desprecies la dirección de tu madre”. Gracias tita y tito por todo lo que he recibido de ustedes, por tener fe en mí y por seguirme apoyando; espero estar retribuyendo parte de lo que me han dado, los amo.

A mis hermanos Hugo y Paty por estar ahí siempre que los necesito. A mí cuñada y cuñado por amar a mis hermanos y contribuir a que la familia sea más grande y hermosa. Así como a mis sobrinas (os) Ruth, Sofí, Beto y Diarimy por dar luz y amor a toda la familia. A todos los quiero mucho, son parte del motor que mueve mi vida.

A mi cuñada Yolanda V. Mora por ser la bendición que tanto pedí a DIOS, por estar a mi lado siempre con las palabras adecuadas, por sus porras y por permitirme ver de cerca a DIOS, a través del milagro que envolvió su vida.

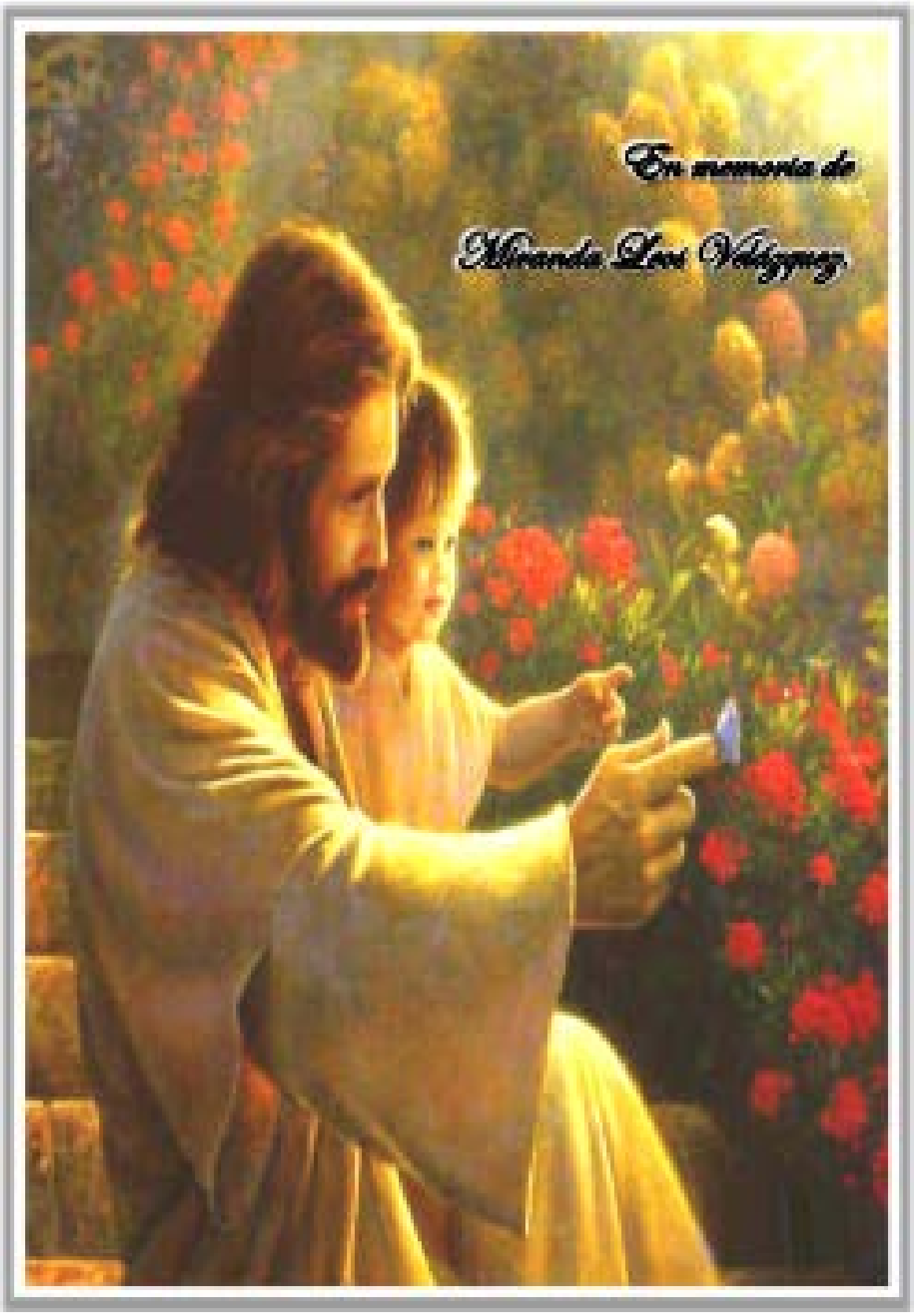
A mis hijos Víctor y Melanie, por todo el apoyo que me dan, por preocuparse por mí y por entender que todo lo que hago lo hago por amor a ellos. Los amo mis niños, ustedes representan el amor, de DIOS en mi vida. Gracias por todo el amor que me dan.

A mi esposo Daniel L. Díaz por estar siempre ahí para mí, por creer en mí, por apoyarme en todo y por el amor que me da cada día a través de su preocupación, protección y amor a mis hijos; te amo gordo hermoso esto no lo hubiera podido lograr sin ti, eres el amor de mi vida.

Por último y no menos importante lo dedico con todo mi corazón a Miranda Leos V. por enseñarme tantas cosas en tan poco tiempo, gracias mi niña por la lección que nos dejaste, te voy a amar y a recordar siempre. Este camino lo comenzamos juntas. Siempre te llevare en mi corazón.

A todos ¡GRACIAS!

Lorena Leos Ortiz



Lorena Leos Ortiz