

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C. Postgrado en Materiales Poliméricos

"ESTUDIO REOLÓGICO DE UN MATERIAL COMPUESTO EN ESTADO FUNDIDO A BASE DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD, CARGAS MINERALES Y FIBRAS NATURALES"

Tesis que presenta MANUEL DE JESÚS KU

En opción al título MAESTRO EN MATERIALES POLIMÉRICOS

> MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO DICIEMBRE DE 2005



DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de materiales y métodos experimentales, los resultados y discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó, para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C., y que dicha información le pertenece en términos de la Ley de la Propiedad Industrial, por lo que no me reservo ningún derecho sobre ello.

Mérida, Yucatán, México, a 27 de enero de 2006.

Manuel de Jesús Ku.

I

ESTA TESIS SE REALIZÓ EN LOS LABORATORIOS DE LA UNIDAD DE MATERIALES DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C. BAJO LA ASESORÍA DEL DR. PEDRO JESÚS HERRERA FRANCO, Y LA CO-ASESORÍA DEL DR. ALEX VALADEZ GONZÁLEZ.

Π

AGRADECIMIENTOS

UN SINCERO AGRADECIMIENTO AL DR. PEDRO JESÚS HERRERA FRANCO Y AL DR. ALEX VALADEZ GONZÁLES, POR SU ASESORÍA, AMISTAD, CONOCIMIENTOS TRANSMITIDOS Y EL APOYO BRINDADO DURANTE LA ELABORACIÓN DEL PRESENTE TRABAJO.

A MI MAMÁ MARÍA DE LAS NIEVES KU Y MIS HERMANOS SILVIA, ROMY, ALFONSO Y ELDA POR TODOS SUS CONSEJOS Y APOYO EN TODO MOMENTO.

EN ESPECIAL A MI ESPOSA SANDRA POR SU COMPRESIÓN, CARIÑO Y SU GRANDÍSIMA AYUDA PRESTADA DURANTE TODA MI MAESTRÍA, Y A MÍ SUEGRA MARTHA FLORES QUE DE IGUAL MANERA ME BRINDÓ SU AYUDA DESINTERESADAMENTE.

AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA (CONACYT) POR LA BECA OTORGADA Y AL CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN POR LA FORMACIÓN ACADÉMICA PROPORCIONADA.

DEDICATORIAS

ESTA TESIS SE LA DEDICO A LAS DOS PERSONAS MÁS IMPORTANTES EN MI VIDA: MI HIJA "NATHALY ESMERALDA", Y A MI ESPOSA "SANDI".

A LA MEMORIA DE RODOLFO ICAZBALCETT MI PADRE.

Y MI MADRE MARÍA DE LAS NIEVES

Y

A TODOS MIS HERMANOS.

ÍNDICE

| LISTA DE FIGURAS | VII |
|--|-----|
| LISTA DE TABLAS | IX |
| RESUMEN | X |
| RESUMEN EN INGLÉS | XI |
| | |
| 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| OBJETIVOS | 3 |
| | |
| 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 2.1 REOLOGÍA | 4 |
| 2.2 DESARROLLO DE ECUACIONES PARA FLUIDOS | |
| VISCOSOS | 5 |
| 2.3 FACTORES QUE AFECTAN A LA VISCOSIDAD | 8 |
| 2.3.1 Efectos de la temperatura. | 9 |
| 2.3.2 Efectos de la presión | 12 |
| 2.3.3 Efectos del peso molecular. | 12 |
| 2.3.4 Efectos de las cargas, refuerzos y aditivos | 13 |
| 2.3.5 Efectos de la velocidad de corte | 14 |
| 2.3.5.1 Velocidad de corte independiente del tiempo | 14 |
| 2.3.5.2 Velocidad de corte dependiente del tiempo | 19 |
| 2.4 ECUACIONES CONSTITUTIVAS PARA FLUIDOS | |
| VISCOSOS , | 21 |
| 2.5 TIPOS DE VISCOSIMETROS | 25 |
| | |
| 3. MATERIALES Y METODOS. | 31 |
| 3.1 INTRODUCCION. | 31 |
| 3.2 POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (PEAD) | 31 |
| 3.3 CARBONATO DE CALCIO ($CaCO_3$) | 32 |
| 3.4 FIBRAS CORTAS DE HENEQUÉN (agave fourcroydes) | 33 |
| 3.5 MÉTODOS PARA OBTENER LA CURVA DE FLUJO | 36 |
| 3.5.1 Reómetro capilar usando un extrusor mono-husillo (RCMH) | 38 |
| 3.5.2 Reómetro capilar usando un extrusor doble-husillo (RCDH) | 40 |
| 3.5.3 Reómetro de platos paralelos (RPP) | 43 |

| 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 47 |
|---|----|
| 4.1 INTRODUCCIÓN | 47 |
| 4.2 RESULTADOS PRELIMINARES | 47 |
| 4.2.1 Reómetro capilar usando un extrusor mono-husillo (RCMH) | 48 |
| 4.2.2 Reómetro capilar usando un extrusor doble-husillo (RCDH) | 51 |
| 4.2.3 Reómetro de platos paralelos (RPP) | 57 |
| 4.3 ANÁLISIS DE LAS CURVAS DE FLUJO | 60 |
| 4.3.1 Curva de flujo del PEAD | 61 |
| 4.3.2 Curva de flujo de la mezcla PEAD-CaCO ₃ | 64 |
| 4.3.3 Curva de flujo de la mezcla PEAD-Fibra | 69 |
| 4.3.4 Curva de flujo de la mezcla PEAD-CaCO ₃ -Fibra | 72 |
| 4.4 MODELAMIENTO DE LOS DATOS DE PEAD-CaCO ₃ -Fibra. | 77 |
| 4.5 EFECTOS ELÁSTICOS EN EL REÓMETRO CAPILAR | 84 |
| 4.5.1 Efectos de entrada en el dado capilar | 84 |
| 4.5.2 Efectos de salida en el dado capilar | 89 |
| 5. CONCLUSIONES. | 92 |
| 6. RECOMENDACIONES Y TRABAJOS FUTUROS | 95 |
| BIBLIOGRAFÍA | 96 |

LISTA DE FIGURAS

| Fig. | Nombre | Pág. |
|------------|--|------|
| 2.1 | Movimiento de un fluido entre placas paralelas | 5 |
| 2.2 2.3 | Deformación de los estratos del fluido | 6 |
| 2.4 | en función de la temperatura | 10 |
| | del tiempo en función de la velocidad de corte | 16 |
| 2.5 | Regiones de la curva de flujo | 17 |
| 2.6 | Comportamiento del esfuerzo de los fluidos dependientes del tiempo en función de la velocidad de corte | 19 |
| 2.7 | Métodos para determinar los parámetros del modelo de Shenoy | 24 |
| 2.8 | Clasificación de los reómetros para plásticos fundidos cargados | 26 |
| 2.9 | Mezclador interno. | 27 |
| 2.10 | Reómetro capilar tipo extrusor con pistón | 29 |
| 2.11 | Reómetro capilar tipo extrusor con husillo | 30 |
| 3.1 | Tamizador "Rotap" | 33 |
| 3.2 | Mezclador de cintas. | 35 |
| 3.3 | Fotografía del extrusor doble-husillo "Brabender" con tolva tipo "Cramer" | 40 |
| 3.4 | Fotografía del reómetro "AR Instruments 2000" con platos paralelos. | 44 |
| 3.5 | Colocación de la muestra en el reómetro de platos paralelos | 46 |
| 4.1 | Comportamiento de la viscosidad del PEAD y la mezcla PEAD- | 50 |
| 4.2 | Fotografía de la mezcla PEAD-Fibra, no degradada y degradada. | 50 |
| 4.3 | Comportamiento de la viscosidad de las cuatro formulaciones obtenidas con el reómetro capilar utilizando el extrusor doble- | 52 |
| 4.4 | husillo | 54 |
| | de PEAD-CaCO ₃ a 210 °C utilizando el extrusor mono-husillo | 56 |

| 4.5 | Comportamiento de la viscosidad de las cuatro formulaciones obtenidas con el reómetro de platos paralelos. | 58 |
|------|--|----|
| 4.6 | Curvas de flujo de todas las formulaciones obtenidas utilizando el reómetro capilar y el reómetro de platos paralelos | 60 |
| 4.7 | Comportamiento de flujo del PEAD. | 63 |
| 4.8 | Comportamiento de la viscosidad de la mezcla de PEAD-CaCO ₃ en los diferentes reómetros | 65 |
| 4.9 | Comportamiento de flujo de la mezcla PEAD-Fibra. | 69 |
| 4.10 | Comportamiento de flujo de la mezcla PEAD-CaCO ₃ -Fibra | 74 |
| 4.11 | Ajuste del modelo de Ostwald a los datos de PEAD-CaCO ₃ -Fibra, PEAD-Fibra, PEAD-CaCO ₃ y PEAD. | 78 |
| 4.12 | Modelado de los datos de la mezcla PEAD-CaCO ₃ -Fibra | 80 |
| 4.13 | Simulación de los datos de la mezcla PEAD-CaCO ₃ -Fibra con el modelo de Elbirli-Shaw | 81 |
| 4.14 | Obtención de los parámetros del modelo de Shenoy. | 82 |
| 4.15 | Simulación de los datos de la mezcla PEAD-CaCO ₃ -Fibra con el | 02 |
| | modelo de Shenoy | 83 |
| 4.16 | Determinación de las correcciones de Bagley para el PEAD | |
| | fundido | 85 |
| 4.17 | Determinación de las correcciones de Bagley para la mezcla PEAD-CaCO ₂ | 86 |
| 4.18 | Determinación de las correcciones de Bagley para la mezcla PEAD-Fibra. | 87 |
| 4.19 | Determinación de las correcciones de Bagley para la mezcla PEAD-CaCO-Fibra | 88 |
| 4.20 | Fotografía de la mezcla PEAD-CaCO | 80 |
| 4.21 | Fotografía de la mezcla PEAD-Fibra. | 00 |
| 4.22 | Fotografía de la mezcla PEAD-CaCO-Fibra | 01 |
| | | 71 |

LISTA DE TABLAS

| Tabla | Nombre | | | |
|-------|---|----|--|--|
| 2.1 | Intervalo de velocidades de corte en los procesos de transformación para materiales poliméricos | 18 | | |
| 3.1 | Porcentaje en peso de las muestras utilizadas | 35 | | |
| 3.2 | Densidades de las mezclas y el PEAD. | 36 | | |
| 3.3 | Temperaturas en las zonas del extrusor mono-husillo | 39 | | |
| 3.4 | Temperaturas en las zonas del extrusor doble-husillo | | | |
| 4.1 | Variación de la temperatura alcanzada por disipación viscosa en el extrusor mono-husillo | 48 | | |
| 4.2 | Variación de la temperatura alcanzada por disipación viscosa | | | |
| | en el extrusor doble-husillo. | 51 | | |
| 4.3 | valores de los parametros de las ecuaciones constitutivas | 80 | | |

RESUMEN

La reología estudia la deformación de materiales sólidos y el flujo de materiales líquidos bajo la acción de una fuerza externa. El conocimiento del comportamiento reológico de los materiales poliméricos es de gran importancia para un correcto diseño del herramental utilizado para su procesamiento industrial, como pueden ser por ejemplo el husillo ó el dado de salida en el proceso de extrusión. En este trabajo se estudió el comportamiento reológico de una mezcla de polietileno de alta densidad (PEAD), fibras de henequén y carbonato de calcio (CaCO₃) por medio de reometría capilar y platos paralelos. Los resultados experimentales encontrados fueron comparados con diversos modelos para materiales viscosos disponibles en la literatura con el fin de determinar la ecuación constitutiva que mejor describa su comportamiento reológico. Se encontró que el modelo para fluidos viscosos de Elbirli & Shaw y el modelo para fluidos cargados de Shenoy son los que mejor describen los resultados experimentales.

RESUMEN EN INGLÉS

Kheology studies the deformation of solid materials and the flow of liquid materials under the action of external forces. The knowledge of the reological behavior of the polymeric materials is of great importance for the proper design of the tools used for its industrial processing. As an example, it can be mentioned the twin extruder or die at the exit in the extrusion process. In this study, the reological behavior of a blend of high density polyethylene (HDPE), fibers of henequen and calcium carbonate (CaCO₃) by means of capillary and parallel plates rheometry was analysed. The experimental results found were compared with several models for viscous materials available in the literature with the purpose of determining the constitutive equations that better described this reological behavior. It was found that the model for viscous fluids of Elbirli & Shaw and the model for loaded fluids of Shenoy are those that better describe the experimental data.

1. INTRODUCCIÓN

I material compuesto a base de polietileno de alta densidad (PEAD), fibras de henequén y carbonato de calcio (CaCO₃), es una buena alternativa para diversas aplicaciones en la industria de la construcción, mueblería y enseres.

En la Unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY), se ha desarrollado este material compuesto en forma de láminas. Se ha visto que es posible incorporar hasta un 50 % de cargas o rellenos a las matrices termoplásticas y las propiedades mecánicas de estas láminas son iguales y en algunos casos superan a productos similares presentes en el mercado de la industria de la construcción [1]. Una forma de fabricar estas láminas es a través de procesos de extrusión y termoformado. Cuando se emplea un extrusor mono-husillo y un dado formador modificado se obtiene una lámina con mala distribución de los constituyentes, pobre dispersidad a lo largo y ancho de la lámina, así como un espesor no uniforme a la salida del dado; los cuales son defectos que influyen directamente en las propiedades mecánicas [2].

Con el fin de poder diseñar láminas a base de 20 % fibra natural (henequén, *agave fourcroydes*), 30 % carga mineral (carbonato de calcio, CaCO₃), y 50 % del plástico (polietileno de alta densidad, PEAD), en esta investigación se determinó la curva de flujo (viscosidad) y la ecuación constitutiva de este material compuesto. Se utilizó un extrusor doble-husillo "*Brabender*" con el fin de mejorar la dispersión y distribución de los componentes en el material fundido. Además, se realizaron pruebas en un

extrusor mono-husillo "Brabender" y en un reómetro de platos paralelos de la marca "TA Instruments", con el fin de evaluar diferencias en los comportamientos reológicos.

La organización de los capítulos es de la siguiente manera:

El capítulo 2 describe la importancia de la reología para el procesamiento de los plásticos solos y cargados. Se dan a conocer los tipos de fluidos y se menciona los factores (presión, temperatura, velocidad de corte, tiempo, cargas) que pueden influir en el comportamiento de flujo de un plástico al momento de ser moldeado o durante la medición de su comportamiento reológico. Por último, se citan modelos reológicos aplicados al estudio del comportamiento viscoso de los materiales plásticos.

El capítulo 3 describe los tratamientos realizados a la materia prima, así como los instrumentos utilizados para la investigación, reportando las condiciones de procesamiento bajo las cuales se obtuvieron las curvas de flujo.

El capítulo 4 presenta los resultados obtenidos así como la discusión de los mismos. Se discuten los problemas encontrados en cada instrumento para el establecimiento de las condiciones de procesado. Posteriormente se discuten los comportamientos de las curvas de flujo del PEAD, y las mezclas PEAD-CaCO₃, PEAD-Fibra y PEAD-CaCO₃-Fibra. Por último, se presenta el modelado del comportamiento viscoso del material compuesto PEAD-CaCO₃-Fibra.

El capítulo 6 presenta las recomendaciones para trabajos futuros con la finalidad de continuar esta investigación.

OBJETIVOS

OBJETIVOS GENERALES.

• Determinación de propiedades de viscosidad de un material compuesto a base de polietileno de alta densidad (PEAD), carbonato de calcio (CaCO₃) y fibras cortas de henequén.

• Determinar la ecuación constitutiva del comportamiento viscoso.

OBJETIVOS PARTICULARES.

• Estudiar el comportamiento del material en estado fundido utilizando:

- o Reómetro capilar.
- o Reómetro de platos paralelos.

• Entender las interacciones de los constituyentes y su efecto en el comportamiento reológico de las siguientes mezclas:

- o PEAD-CaCO₃.
- o PEAD-Fibra.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 REOLOGÍA.

La reología es una ciencia derivada de la física que estudia la deformación de la materia. La Sociedad Americana de Reología la definió como la ciencia que estudia la deformación de materiales sólidos y el flujo de materiales líquidos [3].

Al someter a un material polimérico a fuerzas externas, el flujo o deformación dependerá de sus propiedades reológicas, por ejemplo, viscosidad, elasticidad, combinación de viscosidad y elasticidad (viscoelasticidad); propiedades que dependerán de las condiciones en las que se encuentra el material (temperatura, presión, etc.) [4]. El conocimiento del comportamiento reológico de un material, es una base fundamental para el diseño o rediseño del sistema de procesamiento [3]. Este estudio está basado en cuatro partes: macroreología, micro-reología, reometría y reología aplicada. La macroreología estudia el comportamiento global de un cuerpo sujeto a esfuerzos. La micro-reología estudia las causas de las deformaciones y hace correlaciones entre estructura y propiedad. La reometría trata de los métodos correspondientes para la medición de las propiedades reológicas, y por último la reología aplicada utiliza el conocimiento generado de la reometría para resolver problemas como:

1. Selección de la resina con base al índice de fluidez, peso molecular, densidad, difusividad y sensibilidad a la temperatura y presión.

2. Selección cualitativa y cuantitativa de aditivos (cargas, colorantes, estabilizadores térmicos).

3. Determinación de las condiciones óptimas de mezclado entre los aditivos y el polímero.

4. Diseño de mejores sistemas de procesamiento (husillo, dado, moldes).

5. Condiciones óptimas de procesado (presión, temperatura, velocidad de corte).

6. Deformación del producto a la salida del dado en extrusión.

7. Prevención del desgaste de la máquina (lubricantes externos e internos).

8. Reciclado.

2.2 DESARROLLO DE ECUACIONES PARA FLUIDOS VISCOSOS.

Los términos o conceptos básicos de reología para un fluido solamente viscoso son el esfuerzo de corte, la deformación, la velocidad de deformación y la viscosidad. La deducción de estos términos se hará considerando el flujo de un fluido entre dos láminas paralelas (figura 2.1) [5,6]:



Figura 2.1. Movimiento de un fluido entre placas paralelas. 5

Supónganse dos placas separadas una distancia "h", y que entre ellas se encuentra un fluido que posee una viscosidad característica. A un tiempo inicial se aplica una fuerza "F" para poner en movimiento la placa superior de área "A" que crea un esfuerzo de corte " τ " al fluido. La velocidad " υ " de la placa superior transferirá cierta cantidad de movimiento al fluido siendo que a un tiempo "t" el fluido habrá adoptado un perfil de velocidad estacionario tal como se puede observar en la figura 2.1 [6].

De la figura 2.1 se puede observar el comportamiento macroscópico de un fluido sometido a un esfuerzo de corte. El principal interés es conocer el comportamiento del fluido con perfil laminar imaginando dos capas de la región encerrada en el círculo de la figura 2.1, la cual se amplifica en la figura 2.2.



Figura 2.2. Deformación de los estratos del fluido.

La deformación representada por " γ ", es el desplazamiento de la capa superior "dx" en dirección horizontal entre la distancia de separación "dy" entre estas dos capas. En términos matemáticos, esta situación es expresada en la ecuación 1:

$$\gamma = \frac{dx}{dy}$$
....(Ecuación 1)

La ecuación 1 no es directamente aplicable al flujo de polímeros fundidos. Al aplicar un esfuerzo a un fluido polimérico la deformación será dependiente del tiempo, llegando a un término reológico denominado velocidad de deformación o velocidad de corte denotada por " γ ", la cual está dada por la siguiente expresión:

$$\dot{\gamma} = \frac{d}{dt}(\gamma)$$
(Ecuación 2)

Por otro lado, el esfuerzo de corte está definido por:

$$\tau = \frac{F}{A} \qquad (Ecuación 3)$$

donde "A" representa el área de la placa superior en movimiento.

La relación entre el esfuerzo de corte y la velocidad de corte se denomina viscosidad aparente " η ". El término de viscosidad aparente es utilizado porque, se necesita especificar la velocidad de corte en el cual se está midiendo la viscosidad. La expresión de la viscosidad es:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$
....(Ecuación 4)

La "viscosidad" del material (líquido o gas) es una medida de la resistencia (fuerzas de cohesión entre capas adyacentes del fluido) que ofrece a la deformación. Mientras más alta sea la viscosidad de un material, mayor será la fuerza a aplicar para deformarla [6]. Respecto al procesamiento del material, la viscosidad será una medida de la cantidad de energía que el sistema debe proporcionar para la deformación del material.

La curva de flujo (ver figura 2.5) es una forma clara de observar el comportamiento de la viscosidad o esfuerzo de corte del material en función de la velocidad de corte, según las condiciones en las que se encuentre el material [7].

2.3 FACTORES QUE AFECTAN A LA VISCOSIDAD.

Durante el procesado de materiales poliméricos cargados con partículas rígidas y reforzados con fibras naturales, es importante conocer las condiciones de procesamiento (temperatura y velocidad de corte) a la cual el material tendrá el comportamiento óptimo de flujo. Estas condiciones dependerán de los factores que puedan afectar al comportamiento de flujo del material como la temperatura, el tipo de plástico (peso molecular y distribución de pesos moleculares), velocidad de corte, forma de corte (estacionario, no-estacionario u oscilatorio y extencional), y tiempo al que está sometido a esfuerzos o deformaciones, entre otros [8]. Con respecto a la carga y refuerzo estos factores pueden ser el contenido, forma geométrica, densidad, propiedades termodinámicas e interacciones físicas y químicas con el plástico (agentes acoplantes) [9]. También puede ser dependiente del instrumento de análisis; por ejemplo si se tratara de una cámara de mezclado, de un reómetro de platos paralelos, o de un reómetro capilar tipo extrusor, los esfuerzos de corte no serían los mismos, y por lo tanto el flujo no sería el mismo. Tratándose de un reómetro capilar tipo extrusor, el flujo del material dentro del dado capilar dependerá del largo del barril, de la relación de compresión del husillo, si el extrusor es un mono o doble-husillo, etc.

2.3.1 Efectos de la temperatura.

La viscosidad de un fluido disminuye con la reducción de la densidad que tiene lugar al aumentar la temperatura [10]. En un fluido menos denso hay menos moléculas por unidad de volumen que puedan transferir impulso desde la capa en movimiento hasta la capa estacionaria. El momento se transfiere con más dificultad entre las capas, y la viscosidad disminuye. Tratándose de un plástico fundido, la movilidad de sus cadenas también dependerá de la temperatura. El espacio que existe entre las cadenas poliméricas se denomina volumen libre. Cuando un plástico se calienta el volumen libre aumenta y la fricción entre las cadenas disminuye, lo que se traduce en una disminución de la viscosidad [11].

La movilidad molecular no siempre dependerá de la temperatura. Durante el moldeo de cierto polímero, por ejemplo poli (metacrilato de metilo), sí se observa que no llena por completo el molde dejando espacios, por lo general se aumenta la temperatura para disminuir la viscosidad; a diferencia de otros como el polietileno, el poliestireno, etc., que necesitan un aumento de presión de alimentación (logrado al incrementar la velocidad del giro del husillo si se trata de un proceso de extrusión).

En la figura 2.3 se observa el comportamiento de la viscosidad en función de la velocidad de corte, y se muestra la disminución de la viscosidad cuando un material es procesado a una temperatura constante más alta [12]. En la figura 2.3, T1, T2 y T3, son las temperaturas cuya magnitud es señalada en la misma figura.



Figura 2.3. Comportamiento de la viscosidad respecto a la velocidad de corte en función de la temperatura.

La relación entre la viscosidad y la temperatura es de forma exponencial, predicha por la ecuación de Arrehenius:

En la ecuación 5, "E" es la energía de activación necesaria para romper la barrera de fricción, R es la constante universal y T es la temperatura en °K [13]. Para obtener los parámetros de la ecuación 5, se utiliza una gráfica de (Log η) contra (1/T), donde "A" es la ordenada y $\Delta E/T$ es la pendiente de la recta.

Si se conoce la viscosidad de la misma sustancia a otra temperatura, se puede utilizar la siguiente ecuación de Arrehenius:

$$\log\left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\right) = B\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$
....(Ecuación 6)

donde "B" es una constante, y η_1 y η_2 son las viscosidades respectivas a las temperaturas T₁ y T₂.

La ecuación 6 se puede utilizar para sistema poliméricos cargados [13], pero debido a las diferentes interacciones entre los componentes se cree que tiene un margen de error muy alto.

Otra expresión utilizada para extrapolar la viscosidad por medio de las temperaturas, es la ecuación 7 de Williams-Landel-Ferry "WLF":

donde T_s es la temperatura estándar igual a T_g + 50 °K, siendo T_g la temperatura de transición vítrea del plástico. La η_s es la viscosidad a la T_s . Y C₁ y C₂ son constantes del material.

La adición de cargas a un plástico podrá causar incrementos en la viscosidad así como el incremento de la temperatura de masa fundida por la disipación viscosa (S_v) por la fricción mayor de las moléculas del plástico consigo mismas y contra el barril y husillo. Estos dos factores, viscosidad y disipación viscosa, son parámetros importantes al momento de establecer las condiciones de temperatura en las zonas del extrusor.

La expresión $Br = [\eta V^2 / k (T_f - T_0)]$ es el número de "Brinkman" que es una medida de la S_v que existe si Br > 2. Esto indica que mientras mayor sea la viscosidad " η " y la velocidad "V" de las capas del fluido y menor sea la conductividad térmica "k", será mayor la S_v. Esto llega a ser importante en el procesamiento de plásticos ya que la "k" es baja. T_f es la temperatura registrada cerca de la fuente de movimiento y T₀ es la temperatura más lejana [6]. 2.3.2 Efectos de la presión.

El aumento de la presión sobre un polímero fundido reduce el espacio que existe entre las cadenas (volumen libre). Esto implica una mayor fricción entre las cadenas moleculares que se traduce en un aumento exponencial de la viscosidad. La siguiente expresión es un modelo del comportamiento de la viscosidad en función de la presión [13,14,15]:

$$\eta = A \exp(B \cdot p)$$
(Ecuación 8)

donde A y B son constantes y "p" es la presión.

2.3.3 Efecto del peso molecular.

El peso molecular y una distribución de pesos moleculares determinarán la viscosidad del polímero. Mientras mayor sea el peso molecular y menor la distribución de pesos moleculares, la viscosidad tiende a aumentar [13,16]. Las ecuaciones 9 y 10 relacionan el peso molecular promedio " \overline{M}_* " con la viscosidad a corte cero " η_0 ". Esta fórmula no es aplicada a sistemas cargados:

$$\eta_0 = k_0 \overline{M}_w$$
 para $\overline{M}_w < \overline{M}_{w_c} \dots \dots \dots$ (Ecuación 9)

En las ecuaciones 9 y 10, " \overline{M}_{*} ." es el peso molecular peso promedio crítico, y es el punto donde el desenredo molecular empieza a dominar la velocidad de deslizamiento de las moléculas y " K_0 " es una constante derivada de la temperatura [17].

2.3.4 Efectos de las cargas, refuerzos y aditivos.

El uso de cargas y refuerzos provee al material compuesto de rigidez, resistencia y estabilidad dimensional [18]. La ventaja de utilizar el mayor contenido en cargas es incrementar las propiedades mecánicas al mismo tiempo de disminuir los costos del producto terminado; aunque también puede ocasionar inconvenientes en el procesado por el incremento de la viscosidad [9]. Esta resistencia a fluir del polímero dependerá de la composición, forma geométrica, relación de aspecto de la carga y/o refuerzo, así como del grado de orientación o empaquetamiento en dirección al flujo [19]. Otro factor es el premezclado porque dependerán de las interacciones de la carga-matriz, refuerzo-matriz, carga-carga, cargarefuerzo y refuerzo-refuerzo [20]. Todos estos fenómenos son difíciles de estudiar, pero la reología permite caracterizarlos en función de su estructura, naturaleza física y composición química [21].

Los rellenos comúnmente utilizados en la industria del plástico son el carbonato de calcio, talco, negro de humo, dióxido de titanio, etc. De todas estas partículas estudiadas por Shenoy, se ha encontrado que el CaCO₃ imparte al material compuesto una viscosidad más alta [13,22]. Otro inconveniente del CaCO₃ es que es un material abrasivo, teniendo que utilizar ayudas de proceso [23] como lo pueden ser polímeros de bajo peso molecular o aceites lubricantes. La principal ventaja de utilizar al CaCO₃ como relleno, es su bajo precio y su disponibilidad en el mercado.

Las fibras son de gran importancia cuando se quiere reforzar un material compuesto, pero tienen la desventaja de no ser procesables fácilmente por extrusión cuando la longitud de la fibra es alta, porque causa mayor dificultad a fluir y se pueden atorar en los tornillos del extrusor [1].

Se ha visto que al adicionar cargas o refuerzos, el comportamiento reológico original del fluido puede cambiar, lo que dependerá principalmente de las propiedades de los constituyentes [24].

2.3.5 Efectos de la velocidad de corte.

El comportamiento reológico de un fluido bajo la acción de un esfuerzo dependerá del ordenamiento de su microestructura (cadenas poliméricas). Esto permite clasificar a los fluidos como Newtonianos, No-Newtonianos y viscoelásticos. Los tres tipos de fluidos son dependientes de la temperatura y de la presión, pero difieren en el comportamiento de flujo cuando están sujetos a esfuerzos, y en algunos casos, el comportamiento de flujo depende del tiempo [5]. El fluido viscoelástico ya que posee una parte elástica no puede pertenecer dentro de las otras clasificaciones. Las clasificaciones que se presentan a continuación, son con el objetivo de conocer los comportamientos de los fluidos respecto a la velocidad de corte, así como la influencia del tiempo al cambio del esfuerzo de corte respecto a la velocidad de corte.

2.3.5.1 Velocidad de corte independiente del tiempo.

Los fluidos newtonianos se caracterizan por el comportamiento lineal del esfuerzo de corte respecto a la velocidad de corte (viscosidad constante), siendo independientes del tiempo. La ley de Newton es un caso

idealizado, porque no todos los fluidos lo cumplen [5]. Los fluidos independientes del tiempo se caracterizan por la viscosidad constante a una misma velocidad de corte, sin importar el tiempo durante el cual el esfuerzo es aplicado. Dependiendo de la velocidad de corte con respecto al esfuerzo de corte, los fluidos se pueden clasificar como dilatantes, plástico de Bingham, fluidos pseudoplásticos con esfuerzo de cedencia y pseudoplásticos.

El comportamiento de un fluido dilatante es provocado por las reorganizaciones en la microestructura del material al aumentar la velocidad de corte, o sea, se vuelve un fluido "más espeso" (*shear thickening* en ingles). Los fluidos que siguen este comportamiento son pocos, pudiendo citar suspensiones de almidón en agua, ciertas suspensiones de policloruro de vinilo, chicle y pegamentos [25]. El comportamiento de este tipo de fluido se puede observar en la figura 2.4.

El fluido tipo plástico de Bingham es un material que se comporta como un sólido elástico almacenando cierta cantidad de energía cuando son sometidos a esfuerzos menores a cierto valor umbral. Sin embargo, cuando se le aplica energía superior a este valor umbral se deforman con un comportamiento lineal del esfuerzo en función a la velocidad de deformación tal como lo muestra la figura 2.4. Ejemplos de estos tipos de materiales son la pasta dentífrica, mayonesa, mermelada, clara de huevo, plastilina, nata batida, etc. Este fluido no se puede predecir mediante ley de potencias, debido a la energía previa que hay que proporcionarle al material para que empiece a fluir [13]. El comportamiento de un fluido pseudoplástico con esfuerzo de cedencia muestra comportamientos no lineales en relación del esfuerzo de corte en función de la velocidad de corte. El comportamiento se asemeja al del plástico de Bingham. Es decir, hay que someter al material un cierto esfuerzo para que después empiece a fluir [6]. Este comportamiento es mostrado en la figura 2.4.



Figura 2.4. Comportamiento del esfuerzo de corte de los fluidos independientes del tiempo en función de la velocidad de corte.

El comportamiento pseudoplástico muestra una disminución de la viscosidad con el incremento de la velocidad de corte. El fluido se vuelve "más delgado" (*shear-thinning* en ingles), lo cual es causado por la ruptura de interacciones entre las moléculas y el mejor ordenamiento y alineación de las cadenas poliméricas. La gran mayoría de los materiales ofrecen este comportamiento, entre éstos los polímeros fundidos, cargados, o en

solución, las tintas para impresión, la sangre, etc. [26]. El comportamiento del esfuerzo de corte respecto a la velocidad de corte, puede ser observado en la figura 2.4, y en la figura 2.5, se observa el comportamiento de la viscosidad respecto a la velocidad de corte (curva de flujo).



Figura 2.5. Regiones de la curva de flujo.

La curva de flujo (figura 2.5) está dividida en tres secciones, la viscosidad a corte cero " η_0 ", la ventana de procesamiento, y la viscosidad a corte infinito " η_{∞} ". La viscosidad a corte cero se encuentra a bajas velocidades de corte. En esta región la deformación no existe o no cambia significativamente, ya que la destrucción de las interacciones entre las cadenas poliméricas puede ser compensada por la misma energía de la movilidad térmica. Esta zona también es conocida como zona de flujo en equilibrio [27]. Al aumentar la velocidad de deformación, se podría alcanzar un momento en el cual se destruyen más interacciones de las que

se crean. Esto produce un mejor ordenamiento y alineación de las cadenas poliméricas, lo que ocasiona una disminución lineal de la viscosidad (carácter pseudoplástico) respecto a la velocidad de corte. Esta región se conoce como ventana de procesamiento. Por otro lado, en la región de viscosidad a velocidad de corte infinito, las cadenas de las moléculas ya están alineadas con un orden entre ellas, siendo el esfuerzo constante al incrementar la velocidad de deformación, donde el material se comporta como un fluido newtoniano [28].

El objetivo de la figura 2.5 es mostrar la ventana de procesamiento, la cual, corresponde a un intervalo de velocidades de corte empleadas en los distintos métodos de procesamiento de materiales poliméricos pseudoplásticos (Tabla 2.1). Estos intervalos de velocidades de corte se utilizan como parámetros para el diseño de moldes, dados, husillos, en fin, el herramental que compone el sistema de procesamiento [29].

| MÉTODO DE MOLDEO | VELOCIDAD DE CORTE (s ⁻¹) |
|--------------------------|---------------------------------------|
| Compresión | 1-10 |
| Calandreado | 10-1000 |
| Extrusión por dado plano | 50-500 |
| Extrusión | 100-1,000 |
| Inyección | 1,000-10,000 |

Tabla 2.1. Intervalo de velocidades de corte en los procesos de transformación para materiales poliméricos.

La velocidad de corte durante el procesamiento por medio de extrusión en dado plano, dependerá del ancho y espesor de la abertura de salida del dado, así como de la velocidad de salida del material fundido [30].

2.3.5.2. Velocidad de corte dependiente del tiempo.

En este tipo de fluidos, la viscosidad cambia con el paso del tiempo, durante la aplicación de un mismo esfuerzo o una deformación constante. La variación de la viscosidad suele estar asociada a la ruptura o formación de agregados coloidales e interacciones que formen una "estructura reticular" en la muestra, pudiendo ser fluidos reopécticos o tixotrópicos [31].

Los fluidos reopécticos son difíciles de encontrar, su comportamiento se asemeja a los fluidos dilatantes, donde la viscosidad aumenta con el incremento de la velocidad de corte. La diferencia es que este fluido no presenta los mismos valores del esfuerzo a una misma velocidad de corte, mostrando diferentes valores de viscosidad cuando se hace una corrida incrementando o reduciendo la velocidad de corte tal como está mostrado en la figura 2.6.





Al aplicar una deformación o esfuerzo constante a un fluido tixotrópico su viscosidad disminuye tal como es mostrado en la figura 2.6. No es difícil detectar diferencias entre el fluido tixotrópico y el pseudoplástico, siendo que la mayoría de los fluidos tixotrópicos son pseudoplásticos. Los ejemplos de este tipo de fluido son las pastas de almidón, gelatinas, mayonesas, pinturas, adhesivos [13].

Cuando se trabaja con cargas y/o fibras, puede manifestarse este comportamiento. Las propiedades de flujo de los diol (moléculas orgánicas de dos grupos hidroxilos en su cadena) cambian su comportamiento de flujo cuando se les adiciona fibras últimas de henequén, debido al reacomodo de las fibras o partículas dentro de la suspensión cambiando su comportamiento newtoniano a tixotrópico [24].

La literatura no aporta información exacta para medir el comportamiento de los fluidos dependientes del tiempo. Experimentalmente se puede hacer por medio de un reómetro de platos paralelos o cono-plato; en los cuales se somete al material a una misma velocidad de corte, y se hace que permanezca un tiempo (alrededor de 15 minutos) observando si existe algún cambio en el esfuerzo corte aplicado para mantener la misma deformación [21]. Otra forma de saber si es un fluido dependiente del tiempo, es por medio de un barrido ascendente y descendente de la velocidad de corte, y observando si los valores presentan algún tipo de histéresis (mismos valores del esfuerzo al aumentar y al disminuir la velocidad de corte) [32].

Los fluidos Newtonianos y los no-Newtoniano son definidos como fluidos completamente viscosos. Para describir su comportamiento reológico de un polímero fundido (fluido viscoelástico) dentro de un conducto, los balances de materia, cantidad de movimiento y energía toman solamente en cuenta el comportamiento viscoso, descartando la parte elástica [21]. Para el diseño de sistemas de procesamiento (husillo, dado extrusor) no solo es necesario conocer las propiedades viscosas del material, sino también las propiedades viscoelásticas (tiempo de relajación, diferencias del primer y segundo esfuerzo normal y la viscosidad extensional). Esto ayuda a entender y plantear los correctos balances antes mencionados al material, estudiando su comportamiento desde que el material entra, se traslada y sale del conducto [30].

2.4 ECUACIONES CONSTITUTIVAS PARA FLUIDOS VISCOSOS.

Se han desarrollado varios modelos reológicos para describir el comportamiento de la viscosidad en estado estacionario de un material viscoso. Estos modelos o ecuaciones constitutivas relacionan el esfuerzo con la velocidad de corte con el uso de 2 a 5 números de parámetros [33,34]. Indistintamente, estos modelos se podrán aplicar para simular los comportamientos de los materiales cargados y no cargados [13].

El modelo basado en la ley de potencia [35] es el más utilizado para aplicaciones en el área de la ingeniería. Depende de dos parámetros, los cuales son "n" (índice de flujo o de ley de potencia) y "m" (índice de consistencia o también llamado índice de consolidación). La ecuación constitutiva es:

$$\eta = m \left| \dot{\gamma} \right|^{n-1}$$
 (Ecuación 11)

donde el valor de "n" determina el tipo de fluido. Por ejemplo, si n es igual a 1, se trata de un fluido Newtoniano. Si n es mayor que 1, es un fluido dilatante y si n es menor que 1, se trata de un fluido pseudoplástico.

El modelo de Sisko [36] se utiliza para simular el comportamiento de la viscosidad a altas velocidades de corte. Este modelo está dado por la siguiente expresión:

$$\eta = \eta_{\infty} + K \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \dots (Ecuación 12)$$

donde "K" es el índice de consistencia del polímero, "n" tiene el mismo significado que en modelo de Ostwald y " η_{∞} " es la viscosidad a corte infinito.

Los siguientes modelos constan de más parámetros. Además de los parámetros anteriores " η_{∞} " y "n", se incluyen otros como el tiempo característico del material o tiempo de relajación " t_1 " y la viscosidad a corte cero " η_0 ".

El modelo de Williams [37] relaciona la viscosidad aparente con la velocidad de corte por medio de la siguiente ecuación:

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{\left(1 + 2\gamma^2 t_1^2\right)^n}, \dots \dots \dots \dots (\text{Ecuación 13})$$

El modelo de Cross [38] se ha aplicado a un gran número de disoluciones de polímeros, suspensiones, etc. Predice zonas newtonianas a altas y bajas velocidades de corte, y depende de los parámetros η_0 , η_{α} , n y t_1 .

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (\gamma \ t_1)^n}, \dots \dots \dots \dots (\text{Ecuación 14})$$

El modelo de Carreau [21] consta de cuatro parámetros y se pueden obtener por medio de regresiones no lineales. Este modelo está dado por:

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{\left(1 + (\gamma t_1)^2\right)^{\frac{(1-n)}{2}}} \dots \dots \dots \dots (\text{Ecuación 15})$$

El modelo de Carreau-Yasuda [39] es una modificación del modelo de Carreau. Esta modificación constó en sustituir el "2" de la ecuación 15 por el parámetro "a", con el objetivo de lograr un mejor ajuste del modelo a los datos experimentales; convirtiéndose el modelo Carreau-Yasuda dependiente de 5 parámetros, presentada a continuación:

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{\left(1 + (\dot{\gamma} t_1)^a\right)^{\frac{(1-n)}{a}}} \dots \dots \dots \dots \dots (\text{Ecuación 16})$$

El modelo de Elbirli & Shaw [33] es una modificación del modelo de Cross, solo que ahora es dependiente de 5 parámetros como lo indica la siguiente ecuación:

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{\left(1 + \left(\dot{\gamma} t_1\right)^a\right)^n} \dots \dots \dots \dots \dots (\text{Ecuación 17})$$

El modelo de Shenoy [13], aunque fue propuesto originalmente por Churchill, se desarrolló para curvas maestras de viscosidad contra velocidad de corte para polímeros fundidos, utilizando el índice de fluidez en estado fundido ó "MFI" por sus siglas en ingles. Este modelo está dado por la siguiente expresión:

$$\eta \cdot MFI = \eta_0 \cdot MFI \left[1 + \left(\frac{K}{\eta_0 \cdot MFI} \right)^P \cdot \left(\frac{\gamma}{MFI} \right)^{(n-1)P} \right]^{\frac{1}{p}} \dots \text{ (Ecuación 18)}$$

En la ecuación 18, la "MFI" es la cantidad en gramos del material que sale de un reómetro capilar en un tiempo de 10 minutos en condiciones estándares. El parámetro "K" es igual $\overline{K} \cdot MFI$, y sustituyendo esta igualdad en la ecuación 18, se llega a la siguiente expresión:

Estos parámetros son determinados manualmente de los resultados experimentales, tal como se indica en la siguiente figura:




En las ecuaciones 18 y 19, $P = \ln 2 / \ln \left[\frac{\eta_A}{\eta_0} \right]$ y los demás parámetros $\dot{\gamma}$, η y η_0 , significan lo mismo que en los modelos anteriores.

El término " η_A ", es la viscosidad del material a la velocidad de corte " $\dot{\gamma}_A$ " (es el punto donde el material empieza a deformarse). Por otra parte, el término \overline{K} es la viscosidad del material cuando se ha alcanzado una velocidad de corte igual a uno [13].

2.5 TIPOS DE VISCOSÍMETROS.

Durante el siglo XX, varios viscosímetros (reómetros) se han inventado como una forma más exacta de conocer el comportamiento de los materiales. Según el tipo de flujo se puede clasificar como flujo de arrastre y flujo a presión. Los reómetros de arrastre son el de platos deslizantes, cilindros concéntricos, cono-plato y platos paralelos. Los reómetros de flujo a presión son el reómetro capilar y el reómetro de rendija [5].

Los reómetros más utilizados para medir las propiedades reológicas de los termoplásticos son el reómetro cono-plato y el reómetro capilar [26,40]. Sin embargo también se ha utilizado una cámara de mezclado, la cual, tratándose de fluidos cargados es una buena alternativa para medir propiedades reológicas [41]. Shenoy [13] clasifica en dos los tipos de viscosímetros para trabajar con sistemas poliméricos cargados, ejemplificados en la figura 2.8:

25



Figura 2.8. Clasificación de los reómetros para plásticos fundidos cargados.

La obtención de curvas de flujo completas (desde viscosidad a corte cero a viscosidad a corte infinito) necesita de diferentes tipos de reómetros, por la eficacia que presentan ciertos intervalos de velocidad de corte.

El reómetro de platos paralelos y de cono-plato son los dos viscosímetros rotacionales más utilizados. Pueden medir propiedades reológicas de los plásticos fundidos puros y sistemas cargados. Al trabajar con plásticos fundidos cargados con partículas, se requiere fijar una distancia o "espacio" (GAP) entre los platos de 10 veces como mínimo del tamaño del diámetro de la partícula. Una de las desventajas de este sistema es que el esfuerzo no es uniforme en toda la sección transversal del plato.

Sin embargo, los equipos con que se cuenta en la actualidad, como es el caso del "*TA Instruments*", pueden compensar este factor, y dar medidas reológicas más exactas. Otra desventaja de este equipo, es la dificultad para alcanzar el espacio fijado debido al alto esfuerzo normal que se genera de la viscosidad del material.

El mezclador interno (figura 2.9), llamado también reómetro de torque (*Torque Rheometer* en ingles), tiene la ventaja de proporcionar mezclas excelentes (tratándose de formulaciones altamente cargadas) y también provee de fácil manejo, rentabilidad, etc. [41]. La desventaja de este equipo es el tiempo de residencia alto dentro de la cámara, propiciando la degradación del material.



Figura 2.9. Mezclador interno.

En una corrida típica en un mezclador interno se fijan las variables independientes como lo son la velocidad angular y tiempo, y se leen las variables dependientes como es el par de torsión (análogo a la viscosidad) y la temperatura de la masa fundida del material. De los datos obtenidos se puede estimar la viscosidad, la estabilidad térmica, la plasticidad y la temperatura óptima de procesado para el polímero [41]. Este es un instrumento recientemente propuesto para medir propiedades reológicas, lo que conlleva a emplear ecuaciones reológicas mucho más complejas.

El reómetro capilar es uno de los instrumentos más utilizados para medir las propiedades de flujo de los plásticos fundidos. Además de los datos de esfuerzo de corte y velocidad de corte, se pueden hacer otras observaciones como las siguientes: calidad del extruido al salir del capilar (si presenta degradación o buena fundición), distorsión de la forma, hinchamiento (contracción longitudinal y una expansión radial de las moléculas). Además se puede alcanzar velocidades de corte de 10 a 10,000 s⁻¹ cubriendo ampliamente el intervalo que se presenta en los procesos de extrusión e inyección. Es el mejor instrumento para medir la viscosidad a altas velocidades de corte [41]. Se pueden clasificar en dos tipos según la forma de someter a presión el fluido. El tipo extrusor con pistón (figura 2.10) y el tipo extrusor con husillo (figura 2.11).

El reómetro tipo extrusor con pistón consiste en un barril con calentamiento eléctrico, en cuyo extremo inferior se coloca un dado capilar, a través del cual se hace pasar el plástico fundido por medio de la presión que ejerce al material el pistón localizado en la parte superior del reómetro. Las variantes básicas de este instrumento son la velocidad o la fuerza constante a la cual el pistón baja a través del barril. En el primer caso, la presión del pistón es una medida del esfuerzo cortante, y la cantidad de fluido extruido por unidad de tiempo es una medida de la velocidad de corte [42]. Este reómetro se representa en la figura 2.10.



Figura 2.10. Reómetro capilar tipo extrusor con pistón.

El reómetro tipo extrusor con husillo consta de un extrusor al cual va acoplado el dado capilar por medio de un porta-dado. En vez de utilizar la presión del pistón como en el caso anterior, se utiliza la fuerza generada debido al giro del tornillo (o husillo), lo cual empuja al material hacia adelante donde se encuentra el dado capilar tal como lo muestra la figura 2.11. Una de las ventajas de este sistema a diferencia del extrusor con pistón, es el mezclado que provee el giro del husillo en el interior del extrusor [12]. Esto es importante cuando se procesa plásticos cor cargas y/o refuerzos.



Figura 2.11. Reómetro capilar tipo extrusor con husillo.

En los siguientes capítulos al referirse al reómetro tipo extrusor con husillo, se hará como reómetro capilar seguido del tipo de extrusor utilizado (mono o doble-husillo), abreviándolos como RCMH y RCDH, respectivamente. Cuando se trate del reómetro de platos paralelos su abreviación será RPP.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 INTRODUCCIÓN.

El comportamiento complejo del material compuesto PEAD-CaCO₃-Fibra de henequén, implica el empleo de varias técnicas de caracterización para obtener el comportamiento reológico del material. La elevada viscosidad del material compuesto, hace necesario evaluar por separado la interacción entre el plástico y la carga y, el plástico con el refuerzo. Así, se analizaron los siguientes materiales/sistemas:

1. PEAD.

2. PEAD-CaCO₃.

3. PEAD-Fibra.

4. PEAD-CaCO₃-Fibra.

La curva de flujo del PEAD y la mezcla PEAD-CaCO₃ han sido reportados en la literatura [6,43]. El volver a evaluar los comportamientos será con el fin de corroborar los resultados obtenidos en este trabajo.

La parte viscosa (curva de flujo) de todas estas mezclas, se investigó utilizando reometría capilar en dos tipos de extrusores y un reómetro de platos paralelos.

3.2 POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (PEAD).

El polímero empleado provino de la "Dow Chemical Company" DMDA-6320-NT-696152. Sus propiedades son las siguientes: índice de fluidez 0.41g/10 minutos; densidad 0.953 g/cm³; densidad en estado fundido 0.75 g/cm³; temperatura de transición vítrea, de cristalización y de fusión son -125, 112 y 130 °C, respectivamente. Antes de procesar este polímero fue necesario reducirlo de tamaño en un molino de cuchillas "Pagani" modelo 1520 del fabricante "Dycomet, S. A." con la malla de 2 mm. Esto fue necesario para homogenizar el tamaño de partícula y hacer un mejor mezclado [23].

3.3 CARBONATO DE CALCIO (CaCO₃).

Este relleno o carga fue proporcionado por "Técnica Mineral S. A. de C. V." de la Ciudad de Guadalajara, Jalisco, México. La densidad es de 2.8 g/cm³ y el diámetro de partícula aproximado es de 30 µm. Se secó previamente a 105 °C durante 24 horas en una estufa de convección de aire (a fin de eliminar la humedad que pudiera haber retenido durante el almacenamiento). Posteriormente se trató con aceite mineral "Duo Seal" y el agente acoplante Isopropil, triisostearil titanato (Titanio IV, 2-"KR-TTS" la propanolato-tri-siso-octadecanoato), de "Kenrich Petrochemical Inc." El titanato se disolvió junto con el aceite mineral y se le agregó al carbonato de calcio seco. Esto componentes se homogenizaron en un mezclador de cintas (vista más adelante). La relación precisa de los aditivos, es la siguiente:

 $a \ge (0.06) = masa de aceite.$

 $a \ge (0.005) = masa de titanato.$

donde "a" es la masa de $CaCO_3$ y los números entre los paréntesis, son factores que hay que multiplicar para obtener la cantidad de los aditivos.

3.4 FIBRAS CORTAS DE HENEQUÉN (agave fourcroydes)

El refuerzo utilizado fueron fibras de henequén provenientes de la empresa "Desfibradora Yucateca S.A." (DESFIYUSA). Su temperatura de degradación es 210 °C y su densidad de 1.5 g/cm³ [44]. Para poder procesarlas por extrusión fue necesario reducirlas de tamaño en un molino de cuchillas marca "*Pagani*" modelo 1520 del fabricante "*Dycomet, S. A.*", pasando a través de la malla de 2 mm. Posteriormente fue tamizado en un equipo "RO-TAP" (figura 3.1) modelo RX-29 de la "*W. Tyler Incorporated*" con tamices número 20, 40, 50 y 60. Las fibras empleadas fueron las retenidas en la malla 60 [2,23].



Figura 3.1. Tamizador "Rotap".

Con el fin de obtener una buena adhesión entre la fibra y el polímero, fue necesario modificar la superficie de la fibra, haciéndola más porosa, de esta forma aumenta el área de contacto de la fibra con la matriz. Las fibras fueron tratadas con una solución acuosa con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) al 2 % agitándolo durante una hora a 25 °C. Posteriormente fueron lavadas con agua destilada para neutralización, y secadas durante 24 horas a 60 °C en una estufa de convección de aire. Se utilizó 300 ml de NaOH al 2 % para 25 g de fibra de henequén, agitando por lo menos una hora [45,23]. Posteriormente se pasó al siguiente tratamiento.

Se ajustó el pH a 3.5 con ácido acético glacial en un medio acuoso, con silano al 1 % y peróxido de dicumilo al 0.5 % respecto a la masa de la fibra. Se agregó la fibra y se agitó la solución durante una hora. Posteriormente se secó a 105 °C en la estufa de convección de aire durante 24 horas para eliminar la humedad [23].

Las siguientes relaciones indican la cantidad de material utilizado, para el tratamiento de la fibra con silano:

 $b \ge (0.005) = masa de peroxido de dicumilo$

b x (0.01) = masa de silano

b x (20) = masa de agua

donde "b" es la masa de la fibra a tratar y los números entre paréntesis son factores para obtener la masa de los aditivos.

El premezclado de materiales es importante pues determinará directamente la composición del material cuando esté fluyendo dentro del

34

extrusor. El material fue vertido en la mezcladora de cintas, hecha de Aluminio 304, con volumen aproximado de 5 litros, modelo M.L.-5 del fabricante "Intertecnia S.A. de C.V". Esta cuenta con dos aspas de acero inoxidable en formas helicoidales contrapuestas, con diámetro y paso diversos que lleva al material a través de una ruta complicada asegurando su completo mezclado, esta mezcladora es observada en la figura 3.2. Los materiales se mezclaron en las composiciones porcentuales en peso mostradas en la tabla 3.1.

| Formulación | Mezcla | (% en peso) | | |
|-------------|------------------------------|-------------|--|--|
| 1 | PEAD | 100 | | |
| 2 | PEAD-CaCO ₃ | 70-30 | | |
| 3 | PEAD-Fibra | 80-20 | | |
| 4 | PEAD-Fibra-CaCO ₃ | 50-20-30 | | |

Tabla 3.1. Porcentaje en peso de las muestras utilizadas.



Figura 3.2. Mezclador de cintas.

La densidad total " ℓ_{Total} " se obtuvo con la siguiente ecuación de la regla de las mezclas [23]:

$$\ell_{Total} = \frac{m_{Total}}{\frac{m_{1}}{\ell_{1}} + \frac{m_{2}}{\ell_{2}} + \dots + \frac{m_{n}}{\ell_{n}}} \dots \dots (\text{Ecuación 20})$$

donde " ℓ_i " es la densidad de cada material y " m_i " es la masa de cada material.

Ya que los agentes de acoplamiento (titanato, silano) y el ayuda de proceso (aceite mineral) se encuentran en pequeñas cantidades en el material compuesto, no se tomaron en cuenta para el cálculo de las densidades. La tabla 3.2, muestra las densidades de cada formulación.

| Densidad de la mezola en estado fundido [g/cm ³] | | | | |
|--|--------|--|--|--|
| PEAD | 0.75 | | | |
| $PEAD + CaCO_3$ | 0.95 | | | |
| PEAD + Fibra | 0.88 | | | |
| $PEAD + CaCO_3 + Fibra$ | 1.1024 | | | |

Tabla 3.2. Densidades de las mezclas y el PEAD.

3.5. MÉTODOS PARA OBTENER LA CURVA DE FLUJO.

Los distintos tipos de viscosímetros utilizados comúnmente en el área de los materiales tales como el cono-plato, platos paralelos, cilindros concéntricos, extrusor-capilar y recientemente la cámara de mezclado, funcionan eficazmente dependiendo de la complejidad del material. Al principio de la parte experimental solo se contaba con la cámara de mezclado y el extrusor-capilar (extrusor mono-husillo). Analizando estos dos instrumentos con el fin de determinar como influirán con el material compuesto, se encontró sus posibles ventajas y desventajas.

Las desventajas de la cámara de mezclado, a diferencia del dado capilar, son que el volumen interno es muy grande manifestando gradientes de temperatura mayores (ocasionado por la disipación viscosa del material), lo que incrementa y hace más difícil el control de la temperatura de la masa fundida. Otra desventaja son las ecuaciones complejas empleadas para encontrar el esfuerzo de corte y velocidades de corte [41] debido principalmente a la geometría de los rotores. El tiempo de residencia del material dentro de la cámara es muy largo, factor que puede influir también en la degradación del material (principalmente la fibra) causada por el tiempo de exposición a la temperatura. La ventaja con la que cuenta es el mezclado. Sin embargo, una de las funciones del extrusor es precisamente mezclar, además de que se puede utilizar el principio de reometría capilar.

Al extrusor puede adaptársele un dado capilar o un dado de rendija. Al utilizar el dado de rendija para las pruebas reológicas, el flujo del material fundido dentro de el, se "asemejaría" al flujo del material en el dado plano que se va a diseñar en trabajos posteriores. Una desventaja es el flujo másico mayor que va de acuerdo al tamaño de la sección transversal del dado de rendija. Así, se supuso lo siguiente: el material que se está estudiando es altamente cargado lo que aumenta la probabilidad de formar grumos pudiendo causar la obstrucción de la sección transversal. Esto influiría en el perfil laminar o estrictamente en el flujo, lo cual aumenta la probabilidad de obtener resultados erróneos. Además, en base a la experiencia, es difícil regular la magnitud y uniformidad de la abertura entre el labio superior e inferior del dado de rendija. La desventaja del dado capilar es su sección transversal relativamente pequeña, que no puede dejar pasar con facilidad el material que sale del extrusor, incrementando la presión, la temperatura de masa fundida y el par de torsión. La ventaja es que puede medirse el flujo con mayor facilidad, se pueden observar las características del fluido que sale del capilar (orientación y degradación de las fibras), y las correcciones de esfuerzo y velocidad de corte son más sencillas.

La elección de las tres relaciones longitud/diámetro (L/D) de los dados capilares, se basó en observar y medir diferencias en la temperatura de la masa fundida, en el comportamiento del flujo de masa, del par de torsión, y principalmente el cambio de la presión. Los dados capilares que se emplearán, tienen las siguientes relaciones L/D: 40.2/2, 31.4/2 y 16.8/2. Para la corrección de Bagley (correcciones del esfuerzo de corte) se recomienda utilizar al menos dos dados capilares con diferentes L/D (menor a 5 y el otro mayor a 15). De esta manera, la extrapolación a L/D= cero sería más certera que cuando se están extrapolando con altas L/D, las cuales están sujetas a errores de apreciación.

3.5.1 Reómetro capilar usando un extrusor mono-husillo (RCMH).

Se usó un extrusor plastificante mono-husillo "Brabender" modelo 2503 acoplado a un equipo "Plasticorder", con una relación de compresión del husillo de 2:1 y una L/D del husillo de 20:1 (D= 2 cm.), equipado con sensores de presión y temperatura, un medidor del par de torsión, así como un graficador. Al extrusor se le adaptó un porta-dado al que también se le adaptó un termopar para medir la presión y temperatura de la masa fundida. Se trató de obtener una curva de flujo más completa. Así, se trabajó con un amplio intervalo de velocidades de giro del husillo, las cuales fueron 5, 10, 15, 20, 30, 80, 100 rpm, con el perfil de temperatura mostrado en la tabla 3.3.

| Zona del extrusor | Temperatura (°C) | | |
|-------------------|------------------|--|--|
| Alimentación | 180 | | |
| Compresión | 190 | | |
| Bombeo | 200 | | |
| Dado capilar | 210 | | |

Tabla 3.3. Temperaturas en las zonas del extrusor mono-husillo.

Los experimentos fueron realizados basándose en la norma ASTM 5422 [45]. Aunque esta misma información es encontrada en varias fuentes bibliográfica [3,5,7,10].

La calibración del equipo fue de la siguiente manera:

- 1. Poner al mínimo el par de torsión.
- 2. Ajustar a cero el graficador de presión a 0.1 V (escala de voltaje)
- Poner al máximo el torque y ajustarlo a 3200 que es el 80 % y compararlo con el desplazamiento de la aguja del graficador.
- 4. Utilizar un intervalo de 5000 en metros-gramo x 100.
- 5. Comprobar el funcionamiento de los sensores de temperatura y presión.

3.5.2 Reómetro capilar usando un extrusor doble-husillo (RCDH).

Se dispone de un extrusor de doble-husillo corrotativo, modelo BC 21 de "C. W. Brabender Instruments Inc.", con un diámetro de husillos de 25 mm, con relación L/D de 13:1, longitud de carcasa 500 mm, velocidad máxima de giro husillo de 110 rpm. El equipo permite trabajar a presiones de hasta 5,000 psi y temperaturas hasta 300 °C. La zona de alimentación al igual que el resto de los módulos está dotada de un circuito de refrigeración tal como puede ser apreciada en la figura 3.3.



Figura 3.3. Fotografía del extrusor doble-husillo "Brabender" con tolva tipo "Cramer".

Este tipo de extrusor, por su conicidad y el diseño de los tornillos, se utiliza para procesar formulaciones de PVC, aunque se utiliza para estudios reológicos, como mezclador de polímeros con cargas y para la obtención de "pellets". El material debe caer con facilidad dentro del extrusor de tal forma que un mal diseño provocaría un estancamiento dentro de la tolva (efecto caverna). Este efecto es más pronunciado cuando se maneja el material en polvo, el cual se compacta a la salida de la tolva. Este problema se puede minimizar poniendo en la tolva un sistema vibratorio el cual rompe los puentes de material permitiendo la caída del material al extrusor. La tolva tipo "Cramer" (figura 3.3), sirve para forzar al material a caer poco a poco al extrusor por medio de un tornillo sinfín. Es ideal para plásticos cargados, evitando así estancamiento dentro de la tolva (efecto caverna).

Respecto al fijado de la temperatura para cada zona del extrusor y dado capilar, esto fue de forma empírica para las mezclas de PEAD-Fibra y PEAD-CaCO₃-Fibra. Se obtuvieron al manejar condiciones extremas, esto es, medir con el dado capilar de mayor relación L/D y con el material de mayor viscosidad (PEAD-Fibra visto en la prueba anterior) con el fin de evaluar a todas las demás mezclas a las mismas condiciones. Estas condiciones son velocidad angular del husillo de 5, 8, 11 y 14 rpm con el perfil de temperaturas que se muestran en la tabla 3.4.

| Zona del extrusor | Temperatura [°C] | | |
|-------------------|------------------|--|--|
| Alimentación | 170 | | |
| Compresión | 178 | | |
| Bombeo | 180 | | |
| Dado capilar | 190 | | |

Tabla 3.4. Temperaturas en las zonas del extrusor doble-husillo.

La suposición de que existe un comportamiento como un fluido de poiseuille, conlleva a las siguientes ecuaciones:

41

• Esfuerzo de corte corregido por Bagley:

$$\tau = \frac{R\Delta P_T}{2(L + \Delta L)} \quad \dots \quad (\text{Ecuación 21})$$

• Velocidad de corte corregido por Rabinowitsch para fluidos no-Newtonianos:

$$\gamma = \left(\frac{3n+1}{4n}\right) \left(\frac{4Q}{\pi R^3}\right) \dots \dots \dots \dots \dots \dots (\text{Ecuación 22})$$

• Índice de ley de potencia:

$$\mathcal{N} = \frac{d \log \left(\frac{R \Delta P T}{2L}\right)}{d \log \left(\frac{4Q}{\pi R^3}\right)} \dots (\text{Ecuación 23})$$

donde ΔP_T , es la presión total registrada por el termopar, R es el radio del capilar, L es la longitud del dado capilar, "Q" es el flujo volumétrico, y ΔL es el incremento de la longitud ficticia del dado capilar.

Las variables dependientes más importantes durante la práctica son el cambio de presión, el flujo másico en 36 segundos, monitoreo de la temperatura en cada zona del extrusor y en el capilar, temperatura de masa fundida en las zonas del extrusor y en el capilar, el par de torsión y la apariencia física del fundido que sale del dado capilar. El tiempo de 36 segundos se utiliza para ser más rápida la conversión a unidades de hora.

3.5.3 Reómetro de platos paralelos (RPP).

El reómetro de platos paralelos es un instrumento que de acuerdo a su sensibilidad puede trabajar a velocidades de corte menores que los reómetros capilares. Para estar seguros de los resultados del reómetro capilar se hicieron pruebas reológicas con el RPP de marca "TA Instruments 2000". Este reómetro es uno de los mejores modelos más recientes, cuenta con geometrías de cilindros concéntricos, platos paralelos y cono-plato.

Las propiedades de este instrumento son las siguientes: sensible a fuerza normal de 0.01 a 50 N, torque máximo 200 mN.m, velocidad angular de 1×10^{-8} a 300 Rad/s, frecuencia de 1.2×10^{-7} a 100 Hz, esfuerzo de corte y un buen control de temperatura.

La medición del comportamiento reológico en este instrumento puede hacer por dos medios: "*el drive GPC*" y "*el plato peltier*". Ambos son eficaces y la forma de elegirlo dependerá de la complejidad del material. El primero se usa cuando se trabaja con material que no requiere mucha vigilancia en relación al acomodamiento de la muestra. Este opera a intervalos muy amplios de temperatura (-150 a 600°C) y el calor se transmite por convección. El segundo está diseñado para trabajar con geometrías de platos paralelos o cono-plato y, se utiliza cuando se trabaja con material susceptible a degradarse por tiempos largos de exposición. Este proporciona una rápida conducción de calor a la muestra, y una operación en un intervalo de temperatura más reducido (-20 a 190 °C) pero controlada con mayor exactitud por el sensor situado en el centro del plato inferior. Además, este diseño aporta facilidad al momento de poner la muestra, así como rápida limpieza por su cubierta dura fabricada de cromo, tal y como se puede observar en la figura 3.4.

Las suposiciones del RPP son iguales que para reometría capilar. Estas son de flujo laminar, adherencia a las paredes, homogeneidad, ausencia de variaciones físicas o químicas y no existe elasticidad.





El sistema utilizado fue el de "plato peltier", con medida del plato superior de 20 mm. Realizando el experimento de la siguiente manera.

Al poner en funcionamiento el equipo hay que tomar en cuenta las siguientes medidas precautorias:

1. Prender la bomba de presión.

2. Purgar el agua contenida en la bomba.

3. Esperar que llegue la presión hasta 30 psi y abrir la llave de paso.

4. Hacer fluir agua de enfriamiento.

5. Instalar el "pelltier" y el plato.

6. Encender el reómetro y la computadora.

7. Ejecutar el programa de control "TA Instruments".

8. Fijar la temperatura deseada (190 °C).

9. Calibrar el equipo:

i. Momento de inercia del instrumento y de la geometría.

ii. Mapeo de la geometría.

iii. Medir a distancia cero entre el cono y el plato (GAP).

10. Fijar la distancia de separación entre los platos.

11. Determinar la masa del material por medio de su densidad.

12. Fijar el tipo de prueba (curva de flujo) y condiciones.

i. Velocidad de corte $(0.1-1000 \text{ s}^{-1})$.

ii. Tiempo.

iii. Número de lecturas.

13. Poner la muestra sobre el pelltier, esperar que se funda completamente la muestra y juntar la muestra de manera que quede de la forma como se ilustra en la figura 3.5.





14. Empezar la corrida oprimiendo en "Run".

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 INTRODUCCIÓN.

En la sección 4.2 se presentarán los resultados individuales de cada instrumento, empezando por los del reómetro capilar usando un extrusor mono-husillo (RCMH) seguido de aquellos obtenidos del reómetro capilar usando un extrusor de doble-husillo (RCDH) y del reómetro de platos paralelos (RPP). Asimismo, se discutirán los problemas para establecer las condiciones óptimas en cada instrumento para la obtención de la curva de flujo. En la sección 4.3 se presenta el análisis de las curva de flujo de las siguientes formulaciones en estado fundido: PEAD, PEAD-CaCO₃, PEAD-Fibra y PEAD-CaCO₃-Fibra. En la sección 4.4 se modela el comportamiento de flujo del material compuesto PEAD-CaCO₃-Fibra con varios modelos reportados en la literatura. Los modelos que más se ajustaron a los datos experimentales fueron el de Elbirli & Shaw y el modelo de Shenoy. Por último, en la sección 4.5 se discuten los efectos elásticos de los materiales PEAD-CaCO₃, PEAD-Fibra y PEAD-CaCO₃-Fibra on varios modelos que más se ajustaron a los datos experimentales fueron el de Elbirli & Shaw y el modelo de Shenoy. Por último, en la sección 4.5 se discuten los efectos elásticos de los materiales PEAD-CaCO₃, PEAD-Fibra y PEAD-CaCO₃-Fibra en la entrada y salida del dado capilar.

4.2 RESULTADOS PRELIMINARES.

Se tuvo la necesidad de encontrar de forma experimental las condiciones de procesamiento del material compuesto PEAD-CaCO₃-Fibra, considerando las limitaciones del sistema de procesado y las propiedades de los materiales.

47

4.2.1 Reómetro capilar usando un extrusor mono-husillo (RCMH).

En el extrusor mono-husillo "Brabender" se procesó el PEAD y la mezcla de PEAD-CaCO₃. Se observó que la presión no fue elevada puesto que la viscosidad de estas formulaciones no es alta, lo cual permitió evaluar el efecto de la velocidad del husillo en un intervalo de 5 a 100 rpm.

En la tabla 4.1, se muestra la temperatura fijada (TF) en cada zona del extrusor, y las temperaturas por disipación viscosa registrada como temperatura de masa fundida (TMF).

| Zona | TF (°C) | TMF (°C) | | |
|--------------|---------|----------|------------------------|--|
| | | PEAD | PEAD-CaCO ₃ | |
| Alimentación | 180 | | | |
| Compresión | 190 | | | |
| Bombeo | 200 | | | |
| Dado Capilar | 210 | 230-233 | 233 | |

Tabla 4.1. Variación de la temperatura alcanzada por disipación viscosa en el extrusor mono-husillo.

Debido a las malas condiciones de los pozos (lugar donde va el termopar) de cada zona del extrusor mono-husillo, solo se registró la temperatura y presión en la zona del dado capilar.

Se observó que al incrementar la velocidad del giro del husillo durante el procesamiento del PEAD, el incremento de la TMF por disipación viscosa varió de 20 a 23 °C, presentando cierta dependencia con la velocidad de corte. Para el caso de la mezcla PEAD-CaCO₃, el incremento de temperatura por disipación viscosa fue de 23 °C, manteniéndose constante a todas las velocidades del giro del husillo. Se esperaba que la TMF de la mezcla PEAD-CaCO₃ respecto a la TMF del PEAD sea mayor por la presencia del CaCO₃, ya que la fricción que existiría entre los materiales sería mayor. En un proceso por extrusión, el 40 % de la energía generada como disipación viscosa se debe a la fricción con los álabes del husillo y contra las paredes del cañón [41]. Esto resulta conveniente para un mejor fundido y mezclado del material dentro del extrusor, pues al llegar al dado capilar estará en buenas condiciones para analizarlo correctamente desde el punto de vista reológico [19].

La temperatura de masa fundida registrada con el termopar en la zona del dado capilar, indica que existió un obvio incremento de la temperatura a causa de la disipación viscosa. Por tal motivo, no fue necesario aplicar el número de Brinkman.

En la figura 4.1, se muestra el comportamiento de la curva de flujo del PEAD y la mezcla de PEAD-CaCO₃ obtenido utilizando el RCMH a una temperatura de procesamiento de 210 °C y velocidades de corte entre 60 y 1100 s⁻¹ y corregidas con las ecuaciones de Bagley y Rabinowitsch, utilizando dados capilares con L/D de 40.2/2, 31.4/2 y 16.8/2.



Figura 4.1. Comportamiento de la viscosidad del PEAD y la mezcla PEAD-CaCO₃ en el extrusor mono-husillo.

En la figura 4.1, se observa la disminución de la viscosidad del PEAD y de la mezcla de PEAD-CaCO₃ con el incremento de la velocidad de corte comportándose como un fluido pseudoplástico. También se observa el incremento de la viscosidad del PEAD con la incorporación del CaCO₃. Misma observación ha sido reportada en la literatura [19,32,43].

El comportamiento reológico de las mezclas PEAD-Fibra y PEAD-CaCO₃-Fibra, no se pudo analizar con el extrusor mono-husillo. 4.2.2 Reómetro capilar usando un extrusor doble-husillo (RCDH).

La ventaja observada del extrusor doble-husillo respecto al extrusor mono-husillo, fue la incorporación de las cargas y aditivos a la matriz por medio de los husillos que interactúan entre sí. Presenta mayores tiempos de residencia, medido a una misma velocidad de giro del husillo, y también puede contener mayor material procesándose dentro de el. Esto puede conllevar a la degradación del material (principalmente la fibra), puesto que a mayor cantidad de material será mayor las interacción, lo que provoca una mayor disipación viscosa. El tiempo de residencia aproximadamente de 2 minutos a una velocidad de giro del husillo de 5 rpm (velocidad más baja en el extrusor doble-husillo) y el perfil de temperaturas señaladas en la tabla 4.2, no causó algún tipo de degradación visible de la fibra de henequén; esto fue la condición extrema inferior.

| Zona | | TMF (°C) | | | |
|--------------|---------|----------|----------------------------|----------------|-----------------------------------|
| | TF (°C) | PEAD | PEAD- CaCO ₃ | PEAD- Fibra | PEAD-CaCO ₃ - Fibra |
| Alimentación | 170 | 173 | 174 | 178 | 178 |
| Compresión | 178 | 180 | 183 | 185 | 184 |
| Bombeo | 180 | 187 | 188 | 195 | 192 |
| Dado capilar | 190 | 195 | 197 | 210 | 205 |

Tabla 4.2. Variación de la temperatura alcanzada por disipación viscosa en el extrusor doble-husillo.

La fibra de henequén empieza a degradarse a una temperatura de 210 °C [44]. Esta misma temperatura fue un parámetro para fijar las condiciones de procesado. Se notó que a temperaturas mayores a 210 °C, el material presentaba signos de degradación. En la figura 4.2a se muestra una

51

fotografía de la mezcla PEAD-Fibra procesada bajo condiciones adecuadas y no existen signos de degradación. Los parámetros que fueron considerados para el procesamiento evitando la degradación son: 1) relación L/D baja del dado capilar, 2) bajas velocidades de giro del husillo y 3) temperaturas de masa fundida menores a 210 °C.

La figura 4.2b muestra el material cuando comienza a degradarse, presentando un cambio de color a un tono oscuro y se nota un incremento en su fragilidad. Tomando estos parámetros como indicativos de la degradación del material, se llegó a las condiciones óptimas de procesamiento, con el perfil de temperaturas mostrado en la tabla 4.2 y las lecturas de la TMF a una velocidad del giro del husillo de 14 rpm (velocidad más alta de giro del husillo a la que se llegó).





Al adicionar cargas o refuerzos a un plástico fundido ocurre un incremento en su viscosidad, lo cual hace más probable que aumente la temperatura por disipación viscosa por la mayor fricción entre los constituyentes [19,32,43]. Se pensaba que el material compuesto conformado por PEAD-CaCO₃-Fibra, por ser el compuesto con mayor contenido en carga, manifestaría mayor disipación viscosa. Sin embargo, se puede notar que la TMF de la mezcla PEAD-Fibra es mayor. La diferencia entre estas dos formulaciones es únicamente el contenido de carbonato de calcio. Deduciendo que el carbonato de calcio interviene en la reducción de la TMF almacenando parte de la energía calorífica del polímero fundido ya que la capacidad calorífica del carbonato es mayor que del PEAD. Otra causa puede ser el tratamiento del carbonato con el aceite mineral, que disminuye la fricción del plástico con las paredes del dado capilar, bajando el grado de abrasividad del material [23,46].

Las velocidades de corte que se obtuvieron no fueron del mismo intervalo para todas las formulaciones, aunque se hayan procesado a las mismas velocidades de giro del husillo. Para obtener intervalos de velocidad de corte más bajos, se necesita lógicamente trabajar a menores velocidades de giro del husillo, pero debido a la baja sensibilidad del termopar, se tuvo que procesar a velocidades mayores a 5 rpm. Por otro lado, de acuerdo al límite permitido de presión que puede registrar el termopar (5000 psi), se tuvo que trabajar a velocidades menores a 14 rpm. El objetivo de trabajar a altas velocidades de giro del husillo es encontrar la viscosidad a corte infinito, mejorar la mezcla entre los constituyentes y evitar aglomeraciones partícula-partícula, asegurándose de no tener material plástico sin fundir (si existiera poca disipación viscosa), y una mala orientación de la fibra y/o empaquetamiento de las partículas de $CaCO_3$ dentro del capilar [13,47-49].

En la figura 4.3, se puede observar el comportamiento de la viscosidad con respecto a la velocidad de corte utilizando un RCDH a 190 °C (temperatura del dado capilar). De igual manera, estos resultados fueron corregidos con las ecuaciones de Bagley y Rabinowitsch, respectivamente.



Figura 4.3. Comportamiento de la viscosidad de las cuatro formulaciones obtenidas con el reómetro capilar utilizando el extrusor doble-husillo.

Los factores que afectan el comportamiento reológico del PEAD (sección 2.3), son la forma, la composición en peso, la flexibilidad y el tamaño de las cargas y/o refuerzos; así como la temperatura y la velocidad

54

de corte. Estos mismos factores son ampliamente discutidos en la literatura [19,22,46,49,50]. En relación a la forma, la fibra corta de henequén difiere en mucho a las partículas de carbonato de calcio. La forma geométrica de la fibra (longitud y diámetro) dificulta más el movimiento de las cadenas moleculares del PEAD. Todo esto es ocasionado por la inestabilidad que tiene la fibra al desplazarse y cambia constantemente su orientación en dirección al flujo. A diferencia de las partículas de CaCO₃, que al momento de desplazarse y girar, su forma redonda no afecta tanto al flujo del polímero.

Para el procesamiento de la mezcla PEAD-CaCO₃-Fibra se requiere de instrumentos capaces de fundir correctamente el PEAD y mezclarlo con los demás constituyentes. Durante la investigación se realizaron pruebas en un extrusor mono-husillo "Nieto". Este instrumento resultó ser inapropiado para realizar pruebas reológicas, debido a que no pudo mantener la temperatura constante y no tiene la capacidad de mezclar. Esto causó la obstrucción del dado capilar.

La longitud y el diámetro del dado capilar son parámetros que juegan un papel importante para el procesamiento del material y el análisis del comportamiento reológico. A consecuencia de la alta viscosidad de la mezcla PEAD-CaCO₃-Fibra, el utilizar relaciones de L/D grandes, causaría incrementos de la presión fuera de los límites permitidos. Por otro lado, si se utilizaran menores relaciones L/D del dado capilar, podría ocasionar un flujo no estacionario a lo largo del dado capilar, ya que el extrusor con husillo (figura 2.11), crea un perfil altamente turbulento ocasionado por el flujo en espiral del material que sale del extrusor y entra al dado capilar. En las correcciones del esfuerzo de corte por medio de las ecuaciones de Bagley, se notó que la relación L/D menor (16.4/2) de dado capilar, si existió el perfil laminar. Esto se notó al graficar la "caída de presión" contra L/D en el que se observó un perfil lineal (figura 4.4) para cada velocidad de corte. Esto hizo suponer que se obtendría el mismo valor de la caída de presión utilizando solo 2 dados capilares con diferentes L/D.





Las curvas de flujo obtenidos del RCDH no están del todo completas, pues las velocidades de corte obtenidas son para el intervalo de 100 a 500 s⁻¹ para el material compuesto PEAD-CaCO₃-Fibra. El perfil de velocidades de corte que se busca en particular (para un dado plano) va de 50 a 500 s⁻¹. Para obtener este intervalo de velocidades de corte, es necesaria la utilización de un reómetro capaz de proporcionar deformaciones bajas. 4.2.3 Reómetro de platos paralelos (RPP).

El material utilizado en el reómetro de platos paralelos, fue antes procesado a condiciones favorables (8 rpm, menor relación L/D para el dado capilar y el perfil de temperatura indicado en la tabla 4.2) en el extrusor doble-husillo y después "*pelletizado*". El PEAD y la fibra son los materiales más susceptibles a degradarse por un largo tiempo de exposición a la temperatura. El PEAD se supone que no sufrió algún tipo de degradación por los protectores y estabilizadores térmicos que contiene. También se supone que la fibra no sufrió daños considerables, ya que la temperatura de procesado se mantuvo por abajo de la temperatura de degradación de la fibra.

Las condiciones experimentales de igual manera que en reometría capilar, se eligieron basándose en las propiedades de los materiales y las limitaciones del equipo. Se intentó probar con la más alta temperatura (210° C en base a la temperatura de degradación de la fibra), ya que los materiales a analizar poseen elevadas viscosidades de corte y altos esfuerzos normales (los esfuerzos normales se observaron durante la práctica, como la fuerza de empuje del material al momento de bajar el plato superior). Sin embargo, solo se pudo experimentar con una temperatura máxima de 190 °C, la cual es la temperatura más alta a la que puede trabajar el RPP.

La disipación viscosa en el reómetro de platos paralelos fue menor que en el reómetro capilar. Esta suposición se basa en la poca cantidad de material, y la baja separación entre los platos. El sistema de enfriamiento del reómetro (flujo de agua) mantuvo variaciones de temperatura de \pm 0.1 °C, siendo importante para una buena caracterización reológica. Las curvas de flujo de la figura 4.5, se obtuvieron en un reómetro de platos paralelos a una temperatura de 190 °C.



Figura 4.5. Comportamiento de la viscosidad de las cuatro formulaciones obtenidas con el reómetro de platos paralelos.

En la figura 4.5, se puede apreciar la zona de viscosidad a corte cero del PEAD que va de 0.002 a 0.04 s⁻¹ y del material compuesto PEAD-CaCO₃-Fibra de 0.001 a 0.003 s⁻¹. Para las otras formulaciones (PEAD-Fibra y PEAD-CaCO₃), esta zona de velocidad a corte cero no se alcanza a distinguir, suponiendo que ocurre a velocidades menores a 1×10^{-3} s⁻¹.

Se puede observar en la figura 4.5, que la mezcla PEAD-CaCO₃-Fibra es el material compuesto con mayor viscosidad; siendo el alto contenido en cargas una de las posibles causas. Respecto a las mezclas PEAD-CaCO₃ y PEAD-Fibra, se esperaba que la mezcla PEAD-CaCO₃ por ser el de mayor contenido en cargas presente mayor viscosidad que PEAD-Fibra tal como es mencionado en la literatura [13].

Los intervalos de velocidad de corte presentados en la figura 4.5, dependieron de la viscosidad del material y del par de torsión del equipo. A mayor viscosidad del material, menor fue el intervalo de velocidades de corte. Este problema fue dependiente de la fuerza motriz del reómetro, que al incrementar la velocidad de corte y rebasar el límite de fuerza (par de torsión), se empieza a incrementar la distancia de separación entre los platos; observándose en el comportamiento del esfuerzo de corte una concavidad hacia abajo, mientras que la viscosidad decae bruscamente.

La velocidad angular del plato superior es otro factor que hace más dificultosas las lecturas del verdadero esfuerzo de corte a altas velocidades de corte. La fuerza centrífuga que adquiere el material, ocasiona que parte del material en estudio que se encuentra entre los platos paralelos se salga a altas velocidades de corte con tiempos prolongados de pruebas. Este efecto causa un descenso brusco del esfuerzo de corte. Este fenómeno se observa más pronunciadamente en las mezclas que contienen fibras, las cuales debido a su mal ordenamiento presentan mayor dificultad a fluir estacionariamente en los platos paralelos. Esto justifica porque el reómetro de platos paralelos o el de cono-plato no se utilizan para predecir el comportamiento reológico a altas velocidades de corte, teniendo que "unir" estas curvas de flujo con otras obtenidas con otros instrumentos como por ejemplo reometría capilar o la cámara de mezclado para tener una curva de flujo completa [41].

4.3 ANÁLISIS DE LAS CURVAS DE FLUJO.

En la figura 4.6 se presentan los comportamientos de las cuatro formulaciones obtenidas del RPP y del RCDH. Se puede notar que los datos de cada formulación en los dos diferentes reómetros, existe una gran tendencia a unirse, excepto para el PEAD. En la sección 4.3.1 se discutirá con más detalle.



Figura 4.6. Curvas de flujo de todas las formulaciones obtenidas utilizando el reómetro capilar y el reómetro de platos paralelos.

Las tres zonas de mayor importancia en la curva de flujo es la viscosidad a corte cero, zona de ley de potencia y la región de la viscosidad a corte infinito. La viscosidad a corte cero solo es observada para el PEAD y la mezcla PEAD-CaCO₃-Fibra. En el caso de la mezcla PEAD-CaCO₃ y

60
PEAD-Fibra no se observa con claridad, ya que el material empieza a disminuir su viscosidad con muy bajas velocidades de corte. Para el caso de la mezcla PEAD-CaCO₃ se observa de manera gradual la disminución de la viscosidad, mientras que para la mezcla de PEAD-Fibra se observa una disminución de la viscosidad en forma más repentina sin poder apreciar la viscosidad a corte cero. La zona de ley de potencia se puede observar claramente para las cuatro formulaciones. Para ninguna formulación se pudo observar la viscosidad a corte infinito, necesitando extrusores y módulos de registros capaces de soportar altas condiciones de presión, y así, evaluar la reología del material a velocidades mas altas del giro del husillo.

El comportamiento de la viscosidad respecto a la velocidad de corte para las cuatro formulaciones, es diferente a bajas velocidades de corte, pero a velocidades altas probablemente en el intervalo de 10^4 a 10^5 s⁻¹ los valores de la viscosidad podrían converger con valores similares. Varias citas bibliográficas consultadas coinciden en afirmar que en este intervalo de velocidad de corte se puede observar la viscosidad a corte infinito [10,18].

4.3.1 Curva de flujo del PEAD.

La curva de flujo del PEAD es reportada en varias publicaciones [51, 52] y libros [6] presentando valores que fueron obtenidos bajo condiciones semejantes a las utilizadas en este trabajo. Con el fin de tener la certeza de que los resultados experimentales obtenidos que se presentan sean correctos, estos se compararon con la curva de flujo del PEAD reportada en la literatura por Bird y Col. [6]. Con ayuda de un programa de computadora (Origin 7.0), se reprodujeron los mismos valores de la literatura, a la cual se referirá como "curva digitalizada". Con excepción de la temperatura, Bird y Col. no reportan la densidad, el peso molecular, y el índice de fluidez del polímero. Esta comparación puede ser ampliamente discutida, ya que el comportamiento reológico de un mismo polímero puede presentar comportamientos reológicos completamente distintos. Esta diferencia se observa principalmente en el índice de ley de potencia y/o en el valor de la viscosidad a corte cero, siendo la comparación no del todo válida.

La movilidad de las cadenas poliméricas del PEAD en el dado capilar dependió de la temperatura de procesamiento y del tipo de extrusor utilizado. La temperatura fijada en cada zona de los extrusores mono y doble-husillo, si fue la adecuada para la correcta fusión del plástico. Respecto a la movilidad de las cadenas poliméricas, fueron dependientes del esfuerzo de corte generado por el(los) husillo(s) dentro del extrusor, lo cual afecta el comportamiento de flujo del polímero cuando llega y pasa en el dado capilar.

La fricción interna de las moléculas del polímero ocasiona un incremento de su temperatura por disipación viscosa. De acuerdo a las propiedades conocidas de los extrusores mono y doble-husillo, indica que el extrusor doble-husillo existió una mejor fricción interna de las moléculas de polímero. Esto se afirma porque el extrusor doble-husillo utilizado en esta investigación, es el mismo con el que procesan y mezclan adecuadamente formulaciones de PVC, las cuales son compuestos altamente cargados.

La baja movilidad de las moléculas y su baja temperatura de masa fundida dentro del extrusor mono-husillo, son factores que afectan el comportamiento de flujo del polímero cuando es analizado en la zona del dado capilar. Estos factores causarán una mayor resistencia a fluir del polímero aunque aparentemente la temperatura de masa fundida en el dado capilar sea alta. Al pasar el polímero del extrusor al dado capilar causa un incremento brusco de la temperatura de masa fundida en el dado capilar. Sin embargo, el flujo volumétrico no aumenta, traduciéndose en una viscosidad más alta tal como es ilustrado en la figura 4.7.

En la figura 4.7 es adjuntada la curva digitalizada con los datos experimentales obtenidos del RPP, RCDH y RCMH a las respectivas temperaturas de masa fundida indicas en la figura.



Figura 4.7. Comportamiento de flujo del PEAD.

En la figura anterior se observa un comportamiento general de un fluido pseudoplástico. La viscosidad a corte cero fue obtenida por medio del RPP con velocidades de corte que va de 0.002 a 7 s⁻¹. La curva digitalizada básicamente se encuentra en la zona de ley de potencias en el intervalo 0.4 a 80 s⁻¹. Los resultados del RCDH se encuentran en un intervalo de 100 a 1050 s⁻¹ y de 200 a 1000 s⁻¹ para el RCMH,

Los resultados obtenidos de los reómetros capilares están ligeramente desplazados hacia arriba, con respecto a la tendencia de la curva de flujo obtenido del RPP. Sin embargo, se puede notar que la pendiente que tiene la curva de flujo del reómetro capilar, es semejante a la pendiente donde empieza la zona de ley de potencia de los datos obtenidos del RPP (aproximadamente en el intervalo de 1 a 7 s⁻¹).

El herramental utilizado (extrusor, husillo y dado formador), debe ser diseñado específicamente para determinado material, pues no existe un herramental universal. Aún así, se considera que no existió tanto problema para procesar el PEAD con los extrusores mono y doble-husillo. Sin embargo, el procesamiento hubiera sido mejor con los extrusores que poseen husillos a los que se le puede cambiar la configuración de sus álabes, con la idea de incrementar la temperatura por disipación viscosa lo que ayudaría a una mejor fusión y flujo del mismo.

4.3.2 Curva de flujo de la mezcla PEAD-CaCO₃.

Al empezar el estudio del comportamiento reológico de esta mezcla, en el RPP, una de las tantas variables del análisis fue la distancia de separación entre los platos. Esta distancia se fijó considerando el tamaño de

64

la partícula del CaCO₃ y su capacidad calorífica. A menor distancia entre platos, existirá mayor interacción entre las partículas que podría propiciar la formación de grumos. De lo contrario, a mayores distancias de separación entre platos, podrán existir altos gradientes de temperatura. Hay que recordar que el plato superior del reómetro no suministra de energía, y por lo tanto, puede disminuir la temperatura del material.

En la figura 4.8, se presenta la curva de flujo de la mezcla de PEAD-CaCO₃ a una temperatura fijada (TF) en el dado capilar de 190 °C para los RPP y RCDH. También se presenta la curva de flujo obtenida con el RCMH a una TF de 210 °C. Las TMF para cada instrumento de análisis están mostradas en la misma figura.



Figura 4.8. Comportamiento de la viscosidad de la mezcla de PEAD-CaCO₃ en los diferentes reómetros.

65

De la serie de datos reológicos obtenidos en el RPP, RCDH y el RCMH, se puede encontrar que los datos del RCDH son los que tienen mayor tendencia a continuar los datos del RPP. Sin embargo, con el fin de comparar, se presenta los datos obtenidos del RCMH, donde se observa que la tendencia a continuar los datos del RPP es menor.

El comportamiento de las curvas de flujo obtenidos a través del reómetro capilar por medio de los extrusores mono y doble-husillo, muestra diferentes valores de viscosidad a una misma velocidad de corte. Igual que en el caso del PEAD, esta diferencia en los valores de viscosidad analizada en la zona del dado capilar se debe a las condiciones que adquiere el material a lo largo del extrusor. Estos pueden ser la temperatura de masa fundida, el esfuerzo de corte, el tiempo de residencia, la correcta fusión del plástico y el mezclado.

La viscosidad de un material polimérico disminuye al incrementar la temperatura. Esta dependencia indicaría que la viscosidad de la mezcla PEAD-CaCO₃ a una TMF de 233 °C es menor que a la TMF de 197 °C. También se puede dar el caso que la temperatura no implique un cambio significativo en la viscosidad (energía de activación alta) sino más bien, el flujo que adquiere en el dado capilar (zona de estudio) dependa directamente de los esfuerzos de corte que se le haya impartido anteriormente, por ejemplo dentro del extrusor.

El tiempo de residencia más alto en el extrusor doble-husillo (2 minutos a 5 rpm) respecto al extrusor mono-husillo (1 minuto 10 segundos a 5 rpm), fue una causa para que exista un flujo homogéneo en el dado capilar. Esto se logró en base a la existencia de una correcta fusión del polímero a lo largo del extrusor, y de proporcionar el tiempo suficiente para incorporar los aditivos y la carga al polímero. Cuando la mezcla no es buena, los materiales sólidos que no se funden, como por ejemplo el $CaCO_3$ o la fibra, pueden separarse de la parte plástica (separación de fases) ocasionando un incremento de la presión en el sistema.

Las curvas de flujo del RCDH y RCMH no revelan diferencias significativas, ya que como se observa en la figura 4.8, tienen un índice de ley de potencia semejante y las viscosidades no son muy diferentes. Por ejemplo, en el punto "A", a $\gamma = 410$ s⁻¹, existe una diferencia de η de 70 Pa·s, mientras que en el punto "B", a $\gamma = 660$ s⁻¹, la diferencia es 11 Pa·s.

El aceite mineral se adicionó al CaCO₃ como una ayuda de proceso. Este tiene la finalidad de trasladarse (por medio de la presión interna del material) a las paredes del cañón o del dado capilar, para lubricar haciendo que el material pueda desplazarse más libremente. Esta función lo clasifica como un lubricante externo [7,23]. Aparte de lubricar, tuvo la función de incrementar la homogeneidad en la masa fundida, mejorar el procesamiento a elevadas velocidades de corte y aumentar la resistencia del polímero al calor. Lo mencionado indica que el aceite mineral no interfirió con la función del agente de acoplamiento. El tratamiento con el aceite mineral, pudo haber sido el causante de la disminución lenta de la viscosidad a bajas velocidades de corte, de tal manera, que no presentó la viscosidad a corte cero, tal como es observado en la figura 4.8.

Para el estudio del comportamiento reológico en el reómetro capilar, se hacen varias suposiciones con el fin de reducir ecuaciones y facilitar cálculos. Una de ellas es suponer que no existe deslizamiento del material

67

en las paredes del dado capilar. Al procesar el CaCO₃ se tuvo la necesidad de usar una ayuda de proceso que fue el aceite mineral. Cuando este se transfiere en las paredes, se debe tomar en cuenta la existencia de un deslizamiento para resolver las ecuaciones reológicas. Sin embargo, se ha encontrado en la literatura que presenta un comportamiento lineal y es despreciable a bajas velocidades de corte. Esto da la certeza que en el RPP no influye tanto, pero si podría influir en el dado capilar [53]. La forma de cuantificar el deslizamiento, es por medio de diferentes dados capilar con la misma relación L/D, con el fin de calcular el flujo no adherido a las paredes del dado capilar [12].

La función del agente de acoplamiento, que es mejorar la interacción entre el polímero y la carga, puede afectar el comportamiento de flujo del PEAD. Mientras mayor sea interacción entre estos materiales, la fuerza para romper o deformar el material será mayor. Esto significa que el agente de acoplamiento incrementa la viscosidad del material compuesto. El agente de acoplamiento mediante sus grupos funcionales causa una tendencia o atracción física entre el plástico y la carga, evitando la formación de grumos (o aglomerados) de CaCO₃ durante el flujo del PEAD. La formación de grumos conduce a un incremento de la viscosidad por la obstrucción al flujo del material fundido. Bomal procesó una mezcla de polietileno de baja densidad (PEBD) con CaCO₃ con tratamiento y sin tratamiento. Encontró que la viscosidad del material sin tratamiento se incrementaba 1.5 veces más que el material con tratamiento. Justificó este incremento con la formación de aglomeraciones de CaCO₃, ya que la interacción física es más alta entre las partículas de CaCO₃, que la energía de atracción entre el polímero y carga [19]. Se intentó hacer experimentalmente esta práctica con la mezcla de CaCO₃-PEAD, resultando imposible el procesamiento a causa del incremento exponencial de la presión.

4.3.3 Curva de flujo de la mezcla PEAD-Fibra.

En la figura 4.9, se observa el comportamiento de la mezcla PEAD-Fibra a velocidades de corte entre 0.002 y 0.3 s^{-1} para el RPP, y para el RCDH de 100 a 500 s⁻¹. La serie de datos presentados muestra una tendencia de un fluido con comportamiento pseudoplástico, donde la viscosidad disminuye con el incremento de la velocidad de corte.





Al aplicar un esfuerzo a un plástico fundido reforzado, su movilidad o deformación a través del tiempo dependerá de la interacción de las cadenas del polímero (que es el que fluye) con el refuerzo [18]. La disminución de la viscosidad puede deberse primero al rompimiento de las interacciones químicas entre la fibra y el polímero por medio del agente acoplante, seguido de la orientación de las moléculas del polímero y el ordenamiento de las fibras a dirección del flujo [9,18].

En la curva de flujo de la figura 4.9, no se observo la viscosidad a corte cero, y tampoco la viscosidad a corte infinito. El mal ordenamiento molecular que tiene el PEAD causado por el contenido de fibra ocasiona una viscosidad alta [54].

Al someter al material a una baja velocidad de deformación en el orden de 1×10^{-3} s⁻¹, existirá un descenso en la resistencia a la deformación, o sea, las moléculas tenderán a ordenarse en dirección a la tensión, ocasionando un ligero ordenamiento de las moléculas. Este efecto se traduce en una disminución lenta de la viscosidad con bajos incrementos de la velocidad de corte. Por otra parte, la viscosidad a corte infinito no se pudo obtener debido a que se necesitaban velocidades de corte muy altas para lograr ordenamientos completos de las moléculas del polímero con mejores orientaciones de las fibras.

La orientación de las fibras solo se logra a altas velocidades de corte y en un reómetro de flujo a presión, como es el caso de un dado capilar [51]. Al utilizar un RPP o cono-plato la orientación de las fibras en dirección al flujo de arrastre es muy difícil, debido a la razón de aspecto de las mismas [48]. La viscosidad más alta de la mezcla PEAD-Fibra respecto a la mezcla PEAD-CaCO₃, se debe a una "interacción física" que dependerá de la forma de la carga [9]. Las partículas de carbonato de calcio se presume que no estorban al flujo debido a su forma redonda y por la lubricación con el aceite mineral que disminuye la fricción entre las moléculas del polímero con las partículas de CaCO₃. La fibra de henequén al tener una alta relación de aspecto tenderá a estorbar la movilidad de las cadenas del plástico a consecuencia de la mala "orientación" hacia el flujo.

Shenoy comparó el comportamiento de la viscosidad de una formulación de poliestireno (PS) cargado con partículas de CaCO₃ y otra formulación de PS con fibras de celulosa. Encontró que la viscosidad de la mezcla PS-CaCO₃ es mayor que la viscosidad de la mezcla PS-Fibra de celulosa. Mencionó que esto se debe a la rigidez de las partículas de CaCO₃ a diferencia de las fibras flexibles de celulosa [13].

La relación longitud y diámetro de las fibras también es un factor que influye en el comportamiento reológico del PEAD. La longitud de fibra utilizada (2 mm) dificultó su procesado y su análisis con el reómetro. Sin embargo, esta longitud de fibra y composición en el material compuesto no causó grandes incrementos de la viscosidad, manteniéndose esta dentro de los límites para su procesamiento por extrusión [2].

El tratamiento superficial de las fibras de henequén con los agentes de acoplamiento aumentó la viscosidad e incrementó la elasticidad en el producto terminado. Durante el procesamiento evita la interacción entre las fibras cortas (aglomerados) y promueve la interacción entre el refuerzo y polímero mediante los grupos funcionales que contiene [46].

4.3.4 Curva de flujo de la mezcla PEAD -CaCO₃-Fibra.

Se investigó que la composición en peso de 50 % PEAD, 30 % CaCO₃ y 20 % fibra de henequén, ofrecen las mejores propiedades mecánicas [2]. A esta misma composición, se le investigó su comportamiento reológico, y se encontró que la carga y el refuerzo alteran el comportamiento del PEAD dependiendo de las rigidez, flexibilidad, forma, dimensión, distribución de tamaños y tendencia a la formación de aglomeraciones.

El comportamiento reológico de plásticos cargados con partículas rígidas y reforzadas con fibras naturales no ha sido ampliamente reportado en la literatura. Para su estudio reológico completo es necesario hacer pruebas de flujo a corte estacionario, dinámico, de relajación y permitibilidad a fluencia lenta [13].

Es necesario asegurarse de la existencia de una mezcla homogénea de los constituyentes en estado sólido, antes de que sean alimentados al extrusor. El premezclado que se hizo en la mezcladora de cintas, fue de gran ayuda, ya que la diferencia de densidades entre los materiales, tendería a sedimentar a los más pesados (CaCO₃). Para minimizar este efecto, fue necesario tratar con el aceite mineral, y así promover la homogeneidad entre los constituyentes.

En estado fundido (PEAD) también existen variables que afectan el óptimo mezclado dentro de los extrusores. Esto es debido a la existencia de una energía de atracción entre los constituyentes sólidos (CaCO₃ y Fibra). De tal manera que, cuando se trabaja a bajas velocidades de rotación del husillo, el material tiende a formar aglomerados, ya que la energía de atracción entre ellos es mayor comparada con la energía para separarlos que

se obtiene al incrementar la velocidad de rotación. Se notó experimentalmente en el extruido del extrusor doble husillo, que a una velocidad de rotación de 3 rpm, aparentemente el extruido mostraba indicios de mezcla homogénea (no existía formación de grumos).

Debido a la viscosidad alta del material compuesto, el par de torsión se elevó en el RPP. El tratar de disminuir la viscosidad implicaba trabajar a altas temperaturas cuidando no sobrepasar las especificaciones del reómetro y la temperatura de degradación de la fibra. La temperatura de prueba a la que se llegó fue 190 °C, esta temperatura implicaba utilizar bajas separaciones entre los platos del reómetro, con el fin de evitar la existencia de gradientes de temperatura.

Los materiales compuestos cargados con partículas rígidas, presentan mayor resistencia a la deformación, por lo tanto reflejará una viscosidad más alta que los materiales cargados con partículas flexibles [13,55]. En este trabajo, se encontró lo contrario a lo mencionado. El material compuesto conformado por PEAD-Fibra presentó un comportamiento viscoso mayor que la mezcla de PEAD-CaCO₃. Referente al material compuesto PEAD-CaCO₃-Fibra, la viscosidad aumentó ligeramente con respecto a la mezcla de PEAD-Fibra, haciendo notar que la fibra es el material que controla el comportamiento de flujo del PEAD. Este control no se logró en base a la rigidez, sino por otros factores discutidos adelante.

En la figura 4.10, se presenta la curva de flujo del material compuesto PEAD-CaCO₃-Fibra a una TF de 190 °C, y cuya TMF son 190 y 205 °C registrados en el RPP y el RCDH respectivamente. El comportamiento de flujo de este material compuesto, tuvo el mismo comportamiento

73

pseudoplástico que las mezclas anteriores. Además, se presentan comportamientos semejantes entre la mezcla PEAD-CaCO₃-Fibra y la mezcla PEAD-Fibra.



Figura 4.10. Comportamiento de flujo de la mezcla PEAD-CaCO₃-Fibra.

El tamaño de partícula influye en la movilidad molecular del polímero. Se ha encontrado que cuando el tamaño de partícula es menor de 0.5 μ m a concentraciones mayores al 20 % en peso, existe un esfuerzo de cedencia que desplaza la curva entera de viscosidad a valores más altos. El tamaño utilizado de partículas de CaCO₃ fue del orden de 30 μ m. Estas partículas "grandes" de CaCO₃ y fibra responden a la deformación determinada por la interacción hidrodinámica y a alguna interacción entre partícula-partícula. El material compuesto que se analizó posee alta composición en cargas, lo que implica altas tendencias a formar aglomeraciones por las atracciones físicas de los materiales sólidos [13]. Teniendo que tomar en cuenta que los efectos electrostáticos de atracción o repulsión y el tratamiento superficial, pueden afectar principalmente el mezclado dentro del extrusor, pudiendo ocasionar que pequeñas cantidades de polímero quedan atrapadas dentro de las aglomeraciones. Esto contribuye al incremento de la viscosidad, ya que el polímero es el material que fluye y además actúa como lubricante entre las partículas [56]. A consecuencia de este problema y para mejorar ciertas propiedades mecánicas después del procesado, se utilizaron agentes acoplantes.

Los agentes acoplantes si fueron de mucha ayuda, ya que funcionaron como puentes moleculares entre la fibra y el PEAD, así como entre el CaCO₃ y el PEAD, ayudando a disminuir la interacción entre partículapartícula, refuerzo-refuerzo y en cierto grado la interacción entre partícularefuerzo. De esta forma, disminuyó la formación de aglomeraciones, ya que en este caso en particular, el porcentaje del contenido en carga es alto.

El alto contenido en cargas (CaCO₃ y Fibra) y además con propiedades diferentes, afecta al ordenamiento de las moléculas del polímero cuando estas empiezan a fluir, del mismo modo que las cadenas poliméricas interfiere con la orientación de las fibras y el empaquetamiento del relleno [57]. En el RPP, el flujo de arrastre que tiene el plato superior no podrá orientar las fibras, tampoco empaquetar las partículas de CaCO₃ a dirección del flujo. Esto solo se podrá lograr a altas velocidades de corte y por medio de un flujo a presión que puede ser impartido en el reómetro capilar.

Las aglomeraciones ocurren cuando el material sólido esta en concentraciones elevadas, o también debido al efecto de un campo electrostático. Cuando esta fluyendo el plástico junto con la fibra y el carbonato de calcio dentro del barril del extrusor, la fricción que ocurre entre estos materiales puede generar cierta energía, que dependerá de la concentración de las suspensiones. A concentraciones bajas de suspensiones, el efecto es poco notorio, pero a concentraciones altas, la fricción entre las suspensiones empieza a generar una repulsión electrostática mayor entre las partículas [13], existiendo distanciamientos entre partícula directamente proporcional al cuadrado de la concentración de ellas. Todo este efecto puede ocasionar incrementos en la viscosidad, ya que el distanciamiento entre partículas interfiere con la movilidad de las moléculas del plástico fundido. Este efecto es mucho más marcado en las partículas de carbonato de calcio que en las fibras cortas de henequén. Este efecto puede disminuir con la ayuda de proceso que actúe como un reductor de la fricción que existe entre las partículas.

El aceite mineral disminuyo la fricción entre el tornillo y el barril al momento del procesado por extrusión; así como la fricción entre las partículas, ayudando a que no se creara efectos electrostáticos. Este tratamiento sí afectó o más bien cambió completamente el comportamiento reológico del material compuesto. Aunque esto puede implicar la existencia de deslizamientos del material en las paredes del capilar, para lo cual se tiene la necesidad de hacer otros balances de materia.

Con respecto al carbonato de calcio se pudo observar que no tiene efectos de importancia en el material compuesto, cumpliendo con su función como material de relleno, disminuyendo costos de producción (energía), lo cual implica costos menores del material compuesto terminado. También permite trabajar a temperaturas más altas, ya que puede absorber parte de la energía calorífica que se desprende de la fricción del plástico. También mejora de cierta manera su procesabilidad cuando al plástico se le adiciona un refuerzo (fibras de henequén) y por último, reduce la contracción o disminución de volumen (*shrinkage* en ingles) y la expansión del plástico; pues como se sabe, el PEAD tiene un elevado coeficiente de expansión térmica.

De la prueba a la que se sometió al PEAD y las mezclas PEAD-CaCO₃, PEAD-Fibras y PEAD-CaCO₃-Fibra para saber si son fluidos dependientes del tiempo, resultó que a una velocidad de corte constante la viscosidad no variaba significativamente en un tiempo de 15 minutos. Así como el barrido de la velocidad de corte en forma ascendente y posteriormente en forma descendente indicó, que ninguna de las mezclas analizadas tienen comportamiento reopéctico o tixotrópico. La forma de realizar la prueba a los materiales se encontró en la literatura [12,21,58].

4.4 MODELAMIENTO DE LOS DATOS DE PEAD-CaCO₃-Fibra.

La curva de flujo representa el comportamiento de la viscosidad del material respecto la velocidad de corte a una temperatura constante. A causas de las limitaciones del extrusor y, en base a la temperatura de degradación de la fibra, el perfil de temperaturas utilizado no se pudo modificar. La TMF en el dado capilar no pudo disminuirse hasta llegar a 190 °C (al igual que en el RPP). Sin embargo, los comportamientos de flujo

obtenidos utilizando el RPP y el RCDH, muestran una gran tendencia que tienen los datos a unirse y formar una curva de flujo continua.

En la figura 4.11, se muestra el índice de ley de potencia para los datos de flujo de las cuatro formulaciones, obtenidas en el RPP y en el RCDH. A estos datos se les ajustó el modelo de Ostwald-deWale (ecuación 11) para determinar el índice de ley de potencia. El ajuste del modelo está representado en la figura como la línea continua, mientras que los datos experimentales esta representado por las figuras geométricas.



Figura 4.11. Ajuste del modelo de Ostwald a los datos de PEAD-CaCO₃-Fibra, PEAD-Fibra, PEAD-CaCO₃ y PEAD.

En la figura 4.11, se muestran valores de "n" menores a la unidad, esto refleja naturaleza pseudoplástica de todas las mezclas y del PEAD. Se comprobó que la incorporación de cargas a un polímero en estado fundido, aumenta el comportamiento pseudoplástico del polímero [10,18,20].

También se observa que la fibra es el componente que controla el comportamiento de flujo del PEAD. Puesto que las dos mezclas que contienen fibra presentan una "n" muy semejante de 0.36 y 0.37 a diferencia de 0.54 y 0.51 que corresponden al PEAD y PEAD-CaCO₃ respectivamente. Los valores de "n" fueron obtenidos de la parte lineal de la curva de flujo.

Unos de los objetivos del trabajo es encontrar la ecuación constitutiva del material compuesto PEAD-CaCO₃-Fibra, de tal manera, que se omitirá la simulación de las demás formulaciones.

Las simulaciones de los datos de flujo, se realizó con la ayuda de un programa de computadora (Origin 7.0).

El modelo de Ostwald se aplicó para conocer el comportamiento de ley de potencia y el modelo de Sisko se utilizó para encontrar el valor de la viscosidad a corte infinito. Con estos dos parámetros conocidos (n= 0.37 y η_{∞} = 7.4x10⁻¹³) se calcularon η_0 , t₁ y *a* para las respectivas ecuaciones.

En la figura 4.12, se presentan los modelos utilizados parta simular el comportamiento de la viscosidad del material compuesto PEAD-CaCO₃-Fibra. Estos modelos no son específicamente aplicados para simular el comportamiento de plásticos fundidos cargados. Sin embargo, lo que se intenta buscar empíricamente, es cual de todos estos modelos se ajusta más a los valores experimentales. Los modelos empleados fueron el de Carreau, Ostwald, Carreau-Yasuda, Cross, Williams, Elbirli-Shaw y el de Sisko.



Figura 4.12. Modelado de los datos de la mezcla PEAD-CaCO₃-Fibra.

Cuatro de estos modelos se pueden notar a simple vista en la figura 4.12, y los otros tres (Ostwald, Sisko y Elbirli-Shaw) se encuentran sobre la línea de continuidad que une la curva de flujo obtenida del RCDH y el RPP. Los valores de los parámetros se encuentran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Valores de los parámetros de las ecuaciones constitutivas. R² es el coeficiente de correlación.

| Modelo | R ² | ηο | η | t ₁ | n | a |
|----------------|----------------|----------------------|-----------------------|----------------|------|------|
| Ostwald | 1.0 | | | | 0.37 | |
| Sisko | 1.0 | | 7.4x10 ⁻¹³ | | 0.37 | |
| Elbirli-Shaw | 0.99981 | 1.83x10 ⁶ | 7.4x10 ⁻¹³ | 119 | 0.37 | 1.60 |
| Williams | 0.99977 | 1.85x10 ⁶ | 1x10 ⁻¹⁷ | 123 | 0.25 | |
| Carreau-Yasuda | 0.99946 | 2x10 ⁶ | 8265 | 74 | 0.23 | 1.00 |
| Cross | 0.99937 | 1.99x10 ⁶ | 4697 | 50 | 0.07 | |
| Carreau | 0.99158 | 1.93x10 ⁶ | 1x10 ⁻¹⁰ | 353 | 0.67 | |

La ecuación 17 de Elbirli & Shaw, fue el modelo que más se ajustó a los datos experimentales de la mezcla PEAD-CaCO₃-Fibra en estado fundido a una temperatura de procesamiento de 190 °C. Sus parámetros son:

$$\eta = 7.4 \times 10^{-13} + \frac{1.83 \times 10^6 - 7.4 \times 10^{-13}}{\left(1 + (\gamma \cdot 119)^{1.6}\right)^{0.37855}}$$

El ajuste del modelo de Elbirli-Shaw a los datos experimentales, se puede observar por separado en la figura 4.13.



Figura 4.13. Simulación de los datos de la mezcla PEAD-CaCO₃-Fibra con el modelo de Elbirli-Shaw.

El modelo de Elbirli-Shaw se utiliza principalmente para modelar el comportamiento de alimentos. Sin embargo, se puede utilizar como ecuación constitutiva para modelar el comportamiento de la viscosidad del

material compuesto, ya que su aproximación es una de las dos mejores de todos los modelos consultados.

El modelo de Shenoy es el otro método de aproximación a la curva de flujo del material compuesto estudiado. Es un método utilizado recientemente para el modelado de sistemas cargados con comportamientos estructurales [13,14]. Existe un modelo de Shenoy que utiliza un parámetro adicional que es el índice de fluidez en estado fundido, pero como no se contaba con este valor, se utilizó la ecuación 19.

Los parámetros de este modelo se obtuvieron con la ayuda de los datos de la curva de flujo de los valores experimentales; tal como es ilustrado en la figura 4.14:



Figura 4.14. Obtención de los parámetros del modelo de Shenoy.

Sustituyendo los valores de parámetros en la ecuación 19, se llegó a la ecuación constitutiva del material compuesto:

$$\eta = 1885831 \left[1 + \left(\frac{99759}{1885831} \right)^{-2.13} \gamma^{(-2.13)^{\circ}(0.37-1)} \right]^{\frac{1}{-2.13}}$$

La representación gráfica de estos parámetros para simular la curva de flujo, se puede observar en la figura 4.15.



Figura 4.15. Simulación de los datos de la mezcla PEAD-CaCO₃-Fibra con el modelo de Shenov.

En la figura 4.15, se observa que el modelo de Shenoy se ajusta a los datos experimentales. Este modelo es el más indicado para simular el comportamiento de flujo del material compuesto PEAD-CaCO₃-Fibra.

La desventaja del modelo de Shenoy es que solo es aplicable para simular curvas de flujos de materiales con propiedades estructurales, donde debe ser observado claramente la viscosidad a corte cero y la zona de ley de potencia. Por ejemplo, para el caso de la mezcla de PEAD-CaCO₃ y PEAD-Fibra (vistos en la figura 4.6), este modelo no se podría utilizar.

4.5. EFECTOS ELÁSTICOS EN EL REÓMETRO CAPILAR.

4.5.1 Efectos de entrada en el dado capilar.

Los efectos de entrada y salida que ocurren en el dado capilar pueden servir para conocer las propiedades elásticas del plástico solo y cargado. Cuando el polímero entra al dado capilar las moléculas se compactan y se orientan hacia el flujo, mientras mayor sea la fuerza aplicada se podrán compactar más. Cuando el fluido viscoelástico sale del dado ocurre la reorientación de las moléculas, fenómeno conocido como hinchamiento del extruido (*die-swell* en ingles) [18].

El llamado efecto de entrada es la pérdida de presión que ocurre cuando el material entra al dado capilar, siendo que por el cambio de sección el fluido se vuelve turbulento. Este fenómeno ocurriría aunque se tratara de un fluido Newtoniano, aunque no tan pronunciado pues ya que no posee propiedades elásticas o efectos de esfuerzos normales como un fluido viscoelástico. Esta pérdida de presión se puede conocer de la extrapolación a la ordenada al graficar la pérdida de presión total, contra la relación de diferentes L/D del dado capilar a una misma velocidades de corte; dando una línea recta. En las siguientes cuatro figuras se muestra la pérdida de presión que ocurre cuando el material entra al dado capilar, haciendo énfasis en su composición y su influencia sobre la parte elástica.

En la figura 4.16 se observa el comportamiento de la caída de presión respecto a la L/D del dado capilar al procesar el PEAD.



Figura 4.16. Determinación de las correcciones de Bagley para el PEAD fundido.

Se puede notar que la pérdida o caída de presión de entrada (ΔPe) del dado capilar, no fue la misma para todas las velocidades de corte. Esto ya ha sido reportado en la literatura, donde se encontró que esta pérdida depende de un 95 % de la propiedad elástica del material [17,46]. Lo mencionado en la literatura reafirma los resultados obtenidos, ya que el PEAD es un polímero altamente elástico en estado fundido.

En la figura 4.17, se observa una pérdida de presión de entrada (ΔPe) de 2.6 MPa para todas las velocidades de corte de la mezcla PEAD-CaCO₃. Esta mezcla tuvo una ΔPe menor a la del PEAD, indicando que puede deberse al tratamiento de CaCO₃ con el aceite mineral, que disminuyó la fricción del material a la entrada del capilar, haciendo que convergiera el flujo a la entrada del capilar. En este caso, se puede pensar que la caída de presión constante se debe a la inestabilidad del flujo por el cambio de sección, no tanto a las propiedades elásticas del PEAD; ya que la carga afecta la fase continua y ocasiona una disminución del comportamiento elástico del plástico fundido.



Figura 4.17. Determinación de las correcciones de Bagley para la mezcla PEAD-CaCO₃.

Anteriormente se mencionó que también se hicieron pruebas en el RCMH. Los valores y los comportamientos obtenidos en este instrumento, son muy parecidos a los obtenidos con el RCDH a la misma temperatura. Dando a entender que independientemente del método de extrusión del material, siempre perderá la misma presión a la entrada del dado capilar.

De las cuatro formulaciones estudiadas, la mezcla de PEAD-Fibra fue la que presentó la mayor ΔPe con 5 MPa (Figura 4.18). Esta alta caída de presión, no se debe al comportamiento elástico del plástico, sino a la orientación que tratan de tener las fibras en la dirección del flujo cuando entra al dado capilar. Esta orientación estorba la movilidad de las moléculas traduciéndose en un incremento de la presión del sistema.





Para la mezcla PEAD-CaCO₃-Fibra (figura 4.19), se observa el mismo comportamiento de la Δ Pe que la mezcla de PEAD-CaCO₃. Pudiendo decir, que el tratamiento del carbonato de calcio con el aceite mineral ayuda a disminuir la fricción del material con las paredes a la entrada del dado capilar [59] reflejándose en una menor Δ Pe.

La incorporación de cargas indujo a la discontinuidad de la matriz. Esta discontinuidad causa incrementos de la viscosidad [49] durante el flujo del polímero fundido. Esta discontinuidad también disminuye el hinchamiento del extruido a la salida del dado capilar, debido a que no hay transferencias de esfuerzos de las moléculas para la recuperación elástica o deformación. Los efectos se estudian a continuación.





En experimentos realizados con el RCMH, se observó que al utilizar las tres relaciones de L/D de dados capilares, presentaban un comportamiento lineal, coincidiendo en un mismo valor de Δ Pe aproximado a 2.5 MPa. Por tal motivo, solo se utilizaron dos de esas mismas relaciones L/D. Las L/D utilizadas fueron las mayores (40.2/2 y 31.4/2).

4.5.2 Efectos de salida en el dado capilar.

El efecto de salida puede ser evaluado más fácilmente, pues solo se basa en observar el fluido que sale del dado capilar [18]. Cuando se incrementó la velocidad de corte del PEAD se observó un incremento del diámetro del extruido. Este efecto disminuye cuando es mezclado con carbonato de calcio (figura 4.20), y disminuye aún más cuando es mezclado con las fibras cortas de henequén (figura 4.21).



Figura 4.20. Fotografía de la mezcla PEAD-CaCO3.

El extruido de PEAD-CaCO₃ (figura 4.20) muestra una superficie lisa y sin distorsiones. Esto indica la existencia de un mejor acomodo las partículas de CaCO₃ en toda el área transversal del extruido. Esta apariencia fue independiente de la velocidad de corte.

La apariencia porosa y distorsión del extruido caracterizó a la mezcla PEAD-Fibra (figura 4.21). Este efecto disminuyó con la orientación de las fibras logradas a altas velocidades de corte.



Figura 4.21. Fotografía de la mezcla PEAD-Fibra.

La presencia del carbonato de calcio y principalmente la fibra de henequén, restringieron la reorientación molecular del PEAD a la salida del dado capilar. La distorsión del extruido (figura 4.21) disminuyó con el incremento de la velocidad de corte, ya que con ello se logra un mejor empaquetamiento de las partículas de $CaCO_3$ y una mejor orientación de las fibras cortas de henequén a la entrada del dado capilar.



Figura 4.22. Fotografía de la mezcla de PEAD-CaCO₃-Fibra.

5. CONCLUSIONES

Con base a los resultados obtenidos en este trabajo se puede concluir lo siguiente:

- El pre-mezclado que se realizó en la "mezcladora de cintas", ayudó a homogeneizar el material antes de procesarlo en el extrusor.
- 2. Es necesario contar con instrumentos que sean capaces de procesar y permitir la medición de propiedades reológicas. En este caso, el extrusor doble-husillo proporcionó una fusión correcta del plástico y buena mezcla homogénea con las cargas lo que garantiza obtener comportamientos reológicos reales.
- Fue necesario adjuntar la curva de flujo obtenida mediante RCDH y RCMH con la obtenida de RPP, pudiendo encontrar que existe una alta tendencia entre estos dos intervalos de velocidades de corte.
- 4. Lo observado para las cuatro formulaciones (PEAD, PEAD-CaCO₃, PEAD-Fibra y PEAD-CaCO₃-Fibra) fue que al incrementar la velocidad de corte la viscosidad disminuye, comportándose como un fluido pseudoplástico.
- 5. La incorporación de cargas inorgánicas al plástico, alteró sus propiedades reológicas originales. El aceite mineral fue de gran ayuda para homogenizar componentes y para que actuara como lubricante durante el proceso de extrusión.

- 6. La presencia de las cargas causa incrementos en la viscosidad a bajas velocidades de corte, pero a altas velocidades de corte, probablemente en el intervalo de 10⁴ a 10⁵ s⁻¹ los valores de la viscosidad para plásticos cargados y no cargados convergen con valores similares
- 7. La orientación de las fibras y el empaquetamiento de las partículas de carbonato de calcio, solo se logra a altas velocidades de corte y en un reómetro de flujo a presión, con un dado capilar, según lo mencionado en la literatura.
- 8. Las cuatro formulaciones no presentan dependencia del tiempo, pudiendo afirmar que no son tixotrópicos tampoco reopécticos.
- Todas las formulaciones cumplen con ley de potencia, y se puede decir que la fibra es el material que controla el comportamiento reológico del PEAD.
- Se pudo observar que el carbonato de calcio con tratamiento no tiene efectos significativos en el material compuesto, cumpliendo con su función como material de relleno.
- De todos los modelos consultados, se encontró que el modelo de Elbirli & Shaw y el modelo de Shenoy, fueron los que más se ajustaron a la curva de flujo experimental del PEAD-CaCO₃-Fibra en estado fundido a 190 °C.
- Al analizar el comportamiento de las curvas de flujo, se notó que sí se hubiera podido conocer el comportamiento reológico del PEAD a contenidos mayores del 30 % en peso del CaCO₃ y utilizar los

mismos instrumentos. Para el caso del 20 % de fibra, se puede notar que el esfuerzo que tuvo que ejercer la máquina al material fue muy alto; haciendo suponer que muy difícilmente se podría incrementar el contenido en peso de la fibra en el material compuesto y analizar su comportamiento de flujo con los mismos instrumentos.

6. RECOMENDACIONES Y TRABAJOS FUTUROS

• Se recomienda mezclar homogéneamente el material antes de medir sus propiedades reológicas, siendo parte importante cuando se procesa materiales altamente cargados.

• Se recomienda utilizar sistemas de procesamiento que puedan resistir altas presiones y poder medir el comportamiento reológico a altas velocidades de corte.

• El tratamiento con el aceite mineral puede implicar la existencia de un aumento en el deslizamiento en las paredes del dado capilar. En este trabajo no se pudieron hacer estas pruebas, debido a que no se contaban con diferentes relaciones L/D de dados capilares con longitudes iguales.

• Los resultados de las pruebas reológicas obtenidos, servirán para el diseño de un dado extrusor para el procesamiento de láminas compuestas por PEAD-CaCO₃-Fibra de henequén. Sirviendo la ecuación constitutiva para resolver las ecuaciones de movimiento, ecuaciones de continuidad y energía. Esto es con el fin de diseñar un dado-extrusor en el que se puedan obtener láminas con (1) uniformidad en su espesor, (2) distribución correcta de las temperaturas y (3) librar a la lámina de tensiones internas.

95

BIBLIOGRAFÍA

- Herrera Franco P. J., "Development and Characterization of a HDPEsand-natural Fiber Composite", Composites part B, No. 28B, 1997, pp. 331-343.
- [2] Cervantes Uc J. M., "Obtención de un Material Compuesto Estructural Utilizando el Proceso de Extrusión", Tesis de Licenciatura, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Yucatán, 1993.
- [3] Utracki L. A., "Polymer Alloys and Blends", Thermodynamic and Rheology", Ed Hanser Publishers, New York, 1989.
- [4] Kamal M. R. and Mutel A., "Reological Properties of Suspensions in Newtonian and Non-Newtonian Fluids", Polymer Engineering and Science, Vol. 27, No. 26, July 1985, pp. 293-383.
- [5] Ramos de Valle L. F., "Extrusión de Plásticos: Principios Básicos", Centro de Investigación de Química Aplicada, CIQA, Ed. Limusa, 1995, México 2000.
- [6] Bird R.B., Stewart W.E. and Lightfoot E.N., "Transport Phenomena" 2a. ed., Wiley New York, 2002.
- [7] Blanco Varga R. B., "Enciclopedia del Plástico 2000, Centro Empresarial del Plástico", Ed IMPI, Tomo 3, pp. 20, 22, 45-50.
- [8] Liqing S., Aklonis J. and Slovey R., "Model Filled Polymers. XIV: Effect of Modifications of Filler Composition on Rheology", Polymer Engineering & Science, Vol. 13, No. 20, 1993, pp. 1308-1318.
- [9] Ryan M. E., "Rheologial and Heat-Transfer Considerations for the Processing of Reactive Systems", Polymer Engineering and Science, Vol. 24, No. 9, June 1984, pp. 698-706.
- [10] Murty V. M., Gupta De S. K., "Effects of the Temperature on Polymerics Materials", Plastics and Rubber Processing and Aplicatons, Vol. 5, 1985, pp. 307-311.
- [11] Qin Sun., Dong Z., "Analysis and Simulation of Non-Newtonian Flow in the Coat-Hanger Die of a Meltblown Process", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 67, No.2, Enero 1998, pp. 193-200.
- [12] Brydson J. A., "Flow Properties of Polymer Melts", Published for the Plastics Institute, Ed. Butterworth, London, 1970.
- [13] Shenoy A.V., "Rheology of Filled Polymer Systems", Ed Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1999.
- [14] Darby Ronald, "Viscoelastic Fluids, An Introduction to Their Properties and Behavior", Ed. Dekker, pp. 1-153, 212-240, 283-353, United States of America, 1976.
- [15] Izu P., Muñoz M. E, Peña J. J. and Santamaría A., "Capillary and Slit-Die Flor of Two Liquid-Crystalline Polymers. The Effect of Pressure on Viscosity", Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 31, No. 3, 1993, pp. 347-356.
- [16] Chang Dae Han, "Reology in Polymer Processing", Ed. Academic Press Inc, USA, 1976, pp. 33-58.
- [17] Reilly J. F. and Limbach A. P., "A Practical Method for Correlating Melt Rheology of PET to Intrinsic Viscosity", Applied Rheology, Vol. 2, No. 3, 1992, pp. 174-178.
- [18] Kuruvilla Joseph, Kuriakose B., Premalatha C. K., Sabu Thomas and Pavithran C., "Melt Rheological Behaviour of Short Sisal fibre Reinforced Polyethylene Composites", Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, Vol. 21, No. 4, 1994, pp. 237-245.
- [19] Bomal Y. and Godard P., "Melt Viscosity Of Calcium-Carbonate-Filled Low Density Polyethylene: Influence Of Matrix-Filler And Particle-Particle Interactions", Polymer Engineering and Science, Vol. 36, No. 2, January 1996, pp. 237-243.
- [20] Metzner A. B., "Rheology of Suspensions in Polymer Liquids", Journal of Rheology, Vol. 29, No. 6, 1985, pp. 739-775.

- [21] Carreau P. J., De Kee D, Chhabra R. P., "Rheology of Polymeric Systems", Principles and Applications, Ed. Hanser Publisher, New York, 1997, pp. 1-107, 162-383.
- [22] James L., Lech Czarneck and Hideho Tanaka, "Experimental Studies of the Influence of Particle and Fiber Reinforcement on the Rheological Properties of Polymer Melts", Rubber Chemistry and Technology, Vol. 53, May 1980, pp.823-835.
- [23] Carrillo Sánchez F. A., "Estudio del Envejecimiento Acelerado de un Material Compuesto Hecho a Base de Polietileno de Alta Densidad (HDPE)-Carbonato de Calcio-Fibra de Henequén", Tesis de Licenciatura, Instituto Tecnológico de Mérida, 2002.
- [24] Aguilar Vega M. J., Cruz Ramos C. A., "Properties of Henequen Cellulosic Fibres", Journal Applied Polymers Science, Vol. 56, No. 10, June 1995, pp. 1245-1252.
- [25] Ferguson J. and Kemblowski Z., "Applied Fluid Rheology", Ed. Elsevier Applied Science Publishers, London, 1991.
- [26] Collyer A. A. and Clegg D. W., "Rheological Measurement", Ed. Elsevier Applied Science Publishers, London, 1988.
- [27] Ferry J. D., "Viscoelastic Properties of Polymers", Ed. John Wiley & Sons, Inc., United States of America, 1961.
- [28] Braun D.B; Hartman L., "Molecular Dynamics Computer Simulation", Macromolecular, Vol. 21, No. 12, Aug 2000, pp. 814-819.
- [29] Motashar F. A., Unwin A. P. and Craggs G, "Analytical and Experimental Study of the Die Drawing of Circular Rods Through Conical Dies", Polymer Engineering and Science, Vol. 33, No. 19, 1993, pp. 1288-1298.
- [30] Wang H.P., Perry E., Teutsch E., Nanguneri S., Zhang Y. Y. "Profile Extrusion: Part 1. Development of a Die Design Methodology Using a Semi-Empirical Approach", GE Research & Development Center, September 1996.
- [31] Severs Edward T., "Rheology of Polymers", Ed. Reinhold, USA 1967, pp. 1-7, 65-79, 119-147.

- [32] Yeh-Wang y Ming-Jiann Yu, "Effect Of Volume Loading and Surface Treament on the Thixotropic Behavior of Polypropylene Filled with Calcium Carbonate", Polymer Composites, Vol. 21, No. 1, February 2000, pp. 1-12.
- [33] Bird R. B. y Wiest J. M., "Constituttive Equations for Polymeric Liquids", Annu. Rev. Fluid Mech., 1995. No. 27, pp. 169-193.
- [34] Raju K., Krishna D., Rama D., Reddy P. and Yaseen M., "Assessment of Applicability of Carreau, Ellis, and Cross Models to the Viscosity Data of Resin Solutions", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 48, No.12, 20th June 1993, pp. 2101-2112.
- [35] Ostwald, W., "Useful Non-Newtonian Models" Kolloid Z., No. 36, 1925, pp. 99.
- [36] Sisko L.F., Gurvich M. R. y Andonian A. T., "Characterisation of Equation for Linear Analysis", Journal of Materials Science, Vol. 35, No. 2, Jan. 2000, pp. 289-292.
- [37] Williams M. C., "Viscosity of Suspensions Modeled with a Shear-Dependent Maximum Pack Fraction", Rheological Acta, No. 23, 1966, pp. 627-635.
- [38] Cross, M.M., Journal Colloid Science, "Models for Viscous Materials" No. 20, 1965, pp. 417-430.
- [39] Yasuda K., "New Models for Constitutive Model Behavior of Polymer", Tesis de Doctorado, Massachussetts Institute of Technology, Cambridge, MA 1979.
- [40] Clegg D. W. and Collyer A. A., "Mechanical Properties of Reinforced Thermoplastics", Ed. Elsevier Applied Science Publishers LTD, pp. 119-149, London, 1986.
- [41] Guillen Mallette J., Rios Soberanis R., "Evaluation of Rheological Properties of Non-Newtonian Fluids in Internal Mixers: An Alternative Method Based on the Power Law Model", Polymer Engineering and Science, Vol. 38, No. 9, September 1998, pp. 1436-1442.
- [42] Kenneth R.T, Thompson M. R., Donoian G., and Christiano J. P., "Melting Mechanism Of A Starved-Fed Single-Screw Extruder For

Calcium Carbonate Filled Polyethylene", Polymer Engineering And Science, Vol. 40, No. 9, September 2000, pp. 2014-2026.

- [43] Bartczak Z., Argon A. S., Cohen R. E. y Weinberg, "Toughness Meechanism in Semi-Crystaline Polymer Blends: II. High-Density Polyethilene Toughened With Calcium Carbonate Filler Particles", Polymer, Vol. 40, 1999, pp. 2347-2365.
- [44] Valadez González A., "Efecto del Tratamiento Superficial de Fibras de Henequén sobre la Resistencia Interfacial, Fibra-Matriz y en las Propiedades Efectivas de Materiales Compuestos Termoplásticos", Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana, México, D. F., 1990.
- [45] Norma International ASTM 5422,"Standard Test Method for Measurement of Properties of Thermoplastics Materials by Screw-Extrusion Capilary Rheometer", Section 8 (Plastics), Vol. 08.03, pp. 526-531.
- [46] Carrillo Lara L. F., "Modificación de las Propiedades Interfaciales en Materiales Compuestos Polietileno de Alta Densidad-Fibra de Henequén", Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 1998, pp. 30-40.
- [47] Han C. D., "Measurement of the Rheological Properties Melt with Slip Reometer" AIChE Journal, No.17, 1971, p.1480.
- [48] Chakco V. P., Farris R. J. and Karasz F. E., "Tensile Properties of CaCO3-Filled Polyethylenes", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 28, 1983, pp. 2701-2713.
- [49] Murty V. M., Gupta B. R. and De S. K., "Rheological Behaviour of Natural Rubber Compounds Filled With Short Jute Fibres", Plastics, Rubber Processing and Applications, Vol. 5, 1995, pp. 307-311.
- [50] Basu D., Banerjee A. N. and Mirsa A., "Comparative Rheological Studies on Jute-Fiber and Glass-Fiber-Filled Polypropylene Composite Melts", Journal of Applied Polymer Science, 1992, Vol. 46, No. 11, pp. 99-105.

- [51] Yamamoto S., Matsuoka T., "Dinamic Simulation of Microestructure and Rheology of Fiber Suspensions", Polymer Engineering and Science, Vol. 36, No. 19, Mid-October 1996, pp. 114-126.
- [52] Becraft M. L. and Metzner A., "The Rheology, Fiber Orientation, and Processing Behavior of Fiber-Filled Fluids", Journal of Rheology, Vol. 36. No 1, 1992, pp. 235-240.
- [53] Langouche F., Debbaut B., "Rheological Characterisation of a High-Density Polyethylene with a Multi-mode Diferential Viscoelastic Model and Numerical Simulation of Trasient Elongational Recovery Experiments", Rheological Acta, No. 38, 1999, pp. 48-64.
- [54] Zainudin H.J, Gupta M., Hieber A. y Wang K. K., "Entrance Effects for Power-Law Fluids", Polymer Engineering and Science, Vol. 34, No. 3, Mid-February 2002, pp. 209-212.
- [55] Bell J., "Flow Orientation of Short Fiber Composites" Journal of Composites Metarials, Vol. 3, abril 1969, pp. 244-253.
- [56] Yilmazer I.L., Mirta I. A., Mora E., Jon V., DeGroot, Jr. and Christopher W., "Effect of Reinforcing Fillers on the Rheology of Polymer Melts", Journal of Rheology, Vol. 36, No. 6, 1989, pp. 1002-1022.
- [57] Quijano Solís C. J., "Evaluación de Parámetros Reológicos de Polímeros y Suspensiones de Fibras Naturales con el Reómetro de Par de Torsión Brabender", Tesis de Licenciatura, Facultad de Ingeniería Química, UADY, 1995.
- [58] Wood D.B; Gibson A. G., "Die Entry Flow of Reinforced Polymers", Composites, Vol. 20, No. 1, January 1989, pp. 57-64.
- [59] Gupta R.K., "Polymer and Composite Rheology", Second Edition, Revised and Expanded, Ed. Marecl Dekker Inc, New York, 2000.