



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



**“DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS
DE UN COMPOSITO A PARTIR DE PVC Y QUILL DE PLUMA DE POLLO”**

TESIS

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Presenta:

I.Q. Diana Samantha Villarreal Lucio

Director de Tesis:

Dr. José Luis Rivera Armenta

Co-Director de Tesis

Dra. Valeria Rivas Orta

CD. Madero, Tamaulipas

Marzo de 2013

Ciudad Madero, Tamps; a 19 de Febrero de 2013.

OFICIO No.: U1.146/13
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS

C. ING. DIANA SAMANTHA VILLARREAL LUCIO
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

“DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS DE UN COMPÓSITO A PARTIR DE PVC Y QUILL DE PLUMA DE POLLO”

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

“Por mi patria y por mi bien”

Mra. Yolanda Chávez Cinco
M. P. MARIA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
JEFA DE LA DIVISIÓN



S.E.P.
DIVISION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACION
I T C M

c.c.p.- Minuta
Archivo

MYCHC JLR *[firma]*



Ave. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz, Col. Los Mangos, CP. 89440 Cd. Madero, Tam.
Tel. (833) 357 48 20, Fax, Ext. 1002, e-mail: itcm@itcm.edu.mx
www.itcm.edu.mx



DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a mi hija, Karla Sofía, recuerda que cualquier propósito se puede lograr si no pierdes de vista tus objetivos, habrá siempre muchas distracciones e incluso obstáculos difíciles de vencer, pero lo importante es que nunca dejes de creer en ti misma, nada ni nadie puede obstaculizar tu camino a menos que tú lo permitas. Persigue tus sueños de una manera honorable siempre y sin pasar por encima de nadie, se tú misma y no pierdas tu esencia, pero por sobre todas las cosas se FELÍZ.

A mis papás, quienes me han apoyado y aconsejado a lo largo de toda mi vida; a mi mamá por haberme impulsado a continuar con la maestría y a mi papá por proporcionarme los recursos para hacerlo.

A mi tío Carlos que siempre ha estado ahí cuando lo he necesitado, ya sea en mi niñez o en mi etapa adulta.

A mis hermanas por haberme acompañado durante mi juventud, aunque ahora ya no vivamos juntas siempre estaremos unidas.

A mis verdaderos amigos que siempre están ahí para escucharme y “ubicarme”; a Jess y a Jerry cuyo apoyo incondicional me ayudó a superar algunos retos, a Daniel, Edgardo, Lupita, Yoyis, Isabel, Vicky y Pilar; que siempre me brindaron un consejo cuando lo necesité.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría, con número 366944.

Al Dr. José Luis Rivera Armenta (DEPI – ITCM), por su asesoría, apoyo y tiempo dedicado al proyecto.

A la Dra. Valeria Rivas Orta (ITESM), por su co-asesoría, y apoyo en el suministro de algunos de los recursos empelados en este proyecto.

A los maestros del DEPI – ITCM por la formación académica, resolución de dudas y consejos que brindaron durante los dos años de duración del proyecto.

Al Dr. Juan Reyes Gómez de la facultad de Ciencias de la Universidad de Colima por su apoyo en la elaboración de los análisis SEM.

A Lorena Cándido Reyes (ITESM) por su asesoría en el uso de la inyectora.

A Mexichem por proporcionar el PVC utilizado en este proyecto.

A los alumnos de becas de integración: Erick Javier del Ángel Gómez, Magaly Wendoly Espinoza Pérez y María del Pilar Rodríguez Ledo.

Al personal administrativo y de servicios que labora en el DEPI – ITCM: Aracely, Jimena, Socorrito y al Sr. Rocha.

RESUMEN

Las necesidades de las nuevas generaciones y la problemática ambiental requieren de la utilización adecuada y racionalizada de los recursos con los que cuenta el planeta. Una excelente opción es la utilización de materiales reforzantes de origen natural para mejorar las propiedades de los polímeros sintéticos, de esta manera se reduce el consumo del petróleo y se logran materiales con características superiores. La pluma de pollo, y en concreto, el raquis o el también llamado quill, es un material de desecho con muy pocas aplicaciones; a su vez, es una fuente de queratina, la cual provee a la pluma de propiedades como flexibilidad y dureza, estabilidad térmica, química y mecánica y de peso ligero, debido a su baja densidad.

En la elaboración de este proyecto se utilizó el quill de la pluma de pollo y se mezcló, mediante el uso de un extrusor, con PVC compuesto a distintas relaciones, con la finalidad de elaborar un material compuesto. La caracterización térmica fue llevada a cabo mediante los análisis de termogravimetría (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y determinación del índice de fluidez (MFI). Se realizó también una prueba termomecánica a través del análisis dinámico mecánico (DMA). La determinación de la morfología y la observación de la interfase así como de la distribución del quill en la matriz fue hecha por medio de una microscopía electrónica de barrido (SEM).

Fue necesaria la adición de un agente de acomplamiento, el estearato de calcio, que tiene como objetivo mejorar la fluidez del PVC en el extrusor, y que de esta manera, el PVC y el reforzante, se mezclaran uniformemente. Algunos de los compositos presentaron mejoras en cuanto a la estabilidad térmica y también un incremento en el módulo de almacenamiento a temperaturas altas, todas en comparación con las propiedades mostradas por el PVC. Con esto se demuestra que los compositos pueden presentar aplicaciones en condiciones térmicas elevadas.

ABSTRACT

The needs of the new generations and the environmental problems require an appropriate and rational use of the planet natural resources. An excellent option is the utilization of reinforcement materials from natural sources, in order to improve synthetic polymer properties, so that the consumption of petroleum can be reduced and materials with better characteristics can be made.

Chicken feathers, in the specific case of quill, are a waste, with just a few uses, but they are also an important source of keratin, which provides chicken feathers with properties such as flexibility and stiffness; thermal, chemical and mechanical stability and light weight due to its low density.

In this project quill from chicken feathers was mixed in different concentrations with polyvinyl chloride by using an extruder. The result was a composite. Thermal properties were evaluated by thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and melt flow index (MFI). Thermal-mechanical properties were obtained using dynamic mechanical analysis (DMA). The determination of morphology, and the observation of the interface and quill's distribution was determined by scanning electronic microscopy (SEM).

It was necessary to add a coupled agent, calcium stearate, in order to improve the PVC fluency in the extruder, so that the polymer and the reinforcement were uniformly mixed. Some of the composites showed improvements, compared with PVC, in properties such as thermal stability, and a rise in the storage modulus at high temperatures. This shows that PVC-Quill composites may have applications at high temperatures.

ÍNDICE

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
RESUMEN	iii
ABSTRACT	iv
ÍNDICE	v
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE TABLAS	xiii
ÍNDICE DE FÓRMULAS	xiv
INTRODUCCCIÓN	1
1. ANTECEDENTES	4
1.1 Compositos	4
1.1.1 Reseña histórica	4
1.1.2 Definición	5
1.1.3 Matriz	6
1.1.4 Clasificación de los compositos	8
1.1.4.1 Compositos estructurados	8

1.1.4.1.1 Compositos laminares	9
1.1.4.1.2 Compositos de paneles tipo sandwich	9
1.1.4.2 Compositos de fibras	11
1.1.4.3 Compositos con partículas	12
1.1.5 Interfase fibra-matriz	13
1.1.5.1 Teorías de la adhesión	14
1.2 Polímeros	22
1.2.1 Policloruro de vinilo	24
1.2.1.1 Tipos de PVC	25
1.2.1.2 Producción	26
1.2.1.3 Propiedades	26
1.2.1.3.1 Propiedades físicas	26
1.2.1.3.2 Propiedades mecánicas	28
1.2.1.3.3 Propiedades térmicas	28
1.2.1.3.4 Propiedades químicas	28
1.2.1.3.5 Propiedades eléctricas	29
1.2.1.4 Aplicaciones	29
1.3 Pluma de pollo	32

1.3.1 Quill	32
1.3.2 Queratina	33
1.3.2.1 Queratina alfa	33
1.3.2.2 Queratina beta	34
1.3.3 Aplicaciones de la pluma de pollo	35
2. METODOLOGÍA	36
2.1 Materiales	36
2.2 Diseño de experimentos	36
2.3 Preparación de los materiales	37
2.4 Preparación de las cargas	38
2.5 Caracterización de los compositos	41
2.5.1 Análisis dinámico mecánico (DMA)	41
2.5.2 Análisis termogravimétrico (TGA)	41
2.5.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	42
2.5.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	42
2.5.5 Índice de fluidez (MFI)	43
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45

3.1 Apariencia y procesabilidad	45
3.2 Análisis dinámico mecánico (DMA)	47
3.3 Análisis termogravimétrico (TGA)	53
3.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	58
3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	62
3.6 Índice de fluidez (MFI)	69
CONCLUSIONES	70
RECOMENDACIONES	73
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

ÍNDICE DE FIGURAS

1. Antecedentes

Figura 1.1 Sección transversal de un composito estructurado de paneles tipo sándwich.	10
Figura 1.2 Puntos de contacto aislados que llevan a una adhesión débil entre dos superficies rugosas sólidas.	15
Figura 1.3 Ejemplos de mojabilidad completa y ausencia de mojabilidad.	16
Figura 1.4 Unión formada por el enmarañamiento molecular después de la interdifusión.	17
Figura 1.5 Unión formada por atracción electrostática.	18
Figura 1.6 Grupos catiónicos al final de las moléculas atraídos hacia una superficie aniónica, dando como resultado la orientación del polímero en la superficie.	19
Figura 1.7 Enlace químico formado entre los grupos A de una superficie y los grupos B de la otra superficie.	20
Figura 1.8 Capa interfacial formada por interdifusión.	21
Figura 1.9 Unión mecánica formada cuando un polímero líquido moja una superficie sólida rugosa.	22
Figura 1.10 Estructura del PVC.	25
Figura 1.11 Tubería y accesorios de PVC.	30
Figura 1.12 Envases no autoportantes fabricados con PVC.	31

Figura 1.13 Constituyentes de una pluma de ave.	32
Figura 1.14 Estructura de la alfa queratina.	34
2. METODOLOGÍA	
Figura 2.1 Extrusor monohusillo.	39
Figura 2.2 Dado de tres hilos.	40
Figura 2.3 A. Tina de enfriamiento, B. Peletizadora.	40
Figura 2.4 Medidor de índice de fluidez.	44
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
Figura 3.1 Pellets de las muestras extruidas: A. PVC-Quill 2%, B. PVC-Quill 4%.	45
Figura 3.2 Pellets de las muestras extruidas: A. PVC-Quill 6%, B. PVC-Quill 8% y C. PVC-Quill 10%.	46
Figura 3.3 Mezclas con estearato de calcio de las relaciones: A. PVC-Quill 6%, B. PVC-Quill 8% y C. PVC-Quill 10%.	47
Figura 3.4 Curvas del módulo de almacenamiento para el PVC y los compositos sin estearato de calcio.	51
Figura 3.5 Curva de $\text{Tan } \delta$ para el PVC y los compositos sin estearato de calcio.	52
Figura 3.6 Curvas del módulo de almacenamiento para el PVC y los compositos con estearato de calcio.	52

Figura 3.7 Curva de Tan δ para el PVC y los compositos con estearato de calcio.	53
Figura 3.8 Curva de TGA para el PVC	56
Figura 3.9 Curvas de TGA para el PVC y los compositos con estearato de calcio.	56
Figura 3.10 Curvas de TGA para el PVC y los compositos sin estearato de calcio.	57
Figura 3.11 Termograma del Quill.	59
Figura 3.12 Termograma del PVC.	60
Figura 3.13 Termograma del PVC-Quill 4% sin estearato de calcio.	60
Figura 3.14 Termograma del PVC-Quill 10% sin estearato de calcio.	61
Figura 3.15 Termogramas PVC-Quill con estearato de calcio.	61
Figura 3.16 Micrografía obtenida por SEM para el PVC.	63
Figura 3.17 Micrografías obtenidas por SEM; A. Composito del 2% sin estearato de calcio, B. Composito del 2% con estearato de calcio.	64
Figura 3.18 Micrografías obtenidas por SEM; A. Composito del 4% sin estearato de calcio, B. Composito del 4% con estearato de calcio.	65
Figura 3.19 Micrografías obtenidas por SEM; A. Composito del 6% sin estearato de calcio, B. Composito del 6% con estearato de calcio.	66

Figura 3.20 Micrografías obtenidas por SEM; A. Composito del 8% sin estearato de calcio, B. Composito del 8% con estearato de calcio. 67

Figura 3.21 Micrografías obtenidas por SEM; A. Composito del 10% sin estearato de calcio, B. Composito del 10% con estearato de calcio. 68

ÍNDICE DE TABLAS

2. METODOLOGÍA

Tabla 2.1 Identificación de las muestras.	37
---	----

Tabla 2.2 Peso en gramos de Quill de acuerdo a su concentración.	38
--	----

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 3.1 Módulo de almacenamiento (Mpa) y Tg (°C) para los compositos sin estearato de calcio.	48
---	----

Tabla 3.2 Módulo de almacenamiento (Mpa) y Tg (°C) para los compositos con estearato de calcio.	50
---	----

Tabla 3.3 Resultados de TGA para el PVC y los compositos con estearato de calcio.	55
---	----

Tabla 3.4 Resultados de TGA para el PVC y los compositos sin estearato de calcio.	55
---	----

Tabla 3.5 Tg (°C) para el PVC y los compositos sin y con est earato de calcio.	59
--	----

Tabla 3.6 Resultados del MFI para el PVC y los compositos sin y con estearato de calcio.	69
--	----

ÍNDICE DE FÓRMULAS

(1.1) Longitud crítica de fibra en compositos.	11
(2.1) Por ciento peso de raquis en el composito.	38

INTRODUCCIÓN

En los últimos años la importancia de la conservación del ambiente y de los recursos naturales ha cobrado gran importancia debido a los grandes problemas ambientales y sociales que han estado aquejando al planeta, como el cambio climático o la escasez de recursos para cubrir las necesidades básicas de los seres vivos en general. Estos planteamientos han llevado a conducir investigaciones sobre alternativas efectivas que reemplacen el uso de los recursos no renovables, como el petróleo, o bien, la reutilización de los materiales no biodegradables para, de esta manera, favorecer el reciclaje y la reutilización de los mismos.

Una opción muy acertada ha sido la fabricación de los llamados compositos, usando minerales o fibras naturales mezcladas con materiales reciclados o vírgenes, por ejemplo, algunos polímeros como el polipropileno de baja densidad.

El empleo de materiales naturales como reforzantes de polímeros sintéticos e incluso como sustituyentes de los mismos, tiene muchas ventajas, no sólo como un medio para reemplazar a las fuentes petroquímicas de materias primas sino como fuentes de productos biodegradables y amigables con la naturaleza. Algunos retos globales como el crecimiento poblacional, el cambio climático y el agotamiento de los recursos no renovables, están abriendo nuevas oportunidades para los productos basados en sistemas naturales.

Los compositos en los cuales se han agregado fibras naturales resultan de especial interés debido a dos razones principales:

- 1) Interés ambiental por el hecho de reducir y reutilizar un material de desecho, en este caso la pluma de pollo.
- 2) Al introducir una fibra natural al polímero se está reduciendo el consumo del petróleo, el cual es un recurso no renovable y finito.

Investigaciones recientes sobre materiales compuestos han sido desarrolladas y enfocadas, en su mayoría, hacia las fibras naturales, la celulosa ha sido estudiada exhaustivamente y con resultados muy favorables en el reforzamiento de materiales. Sin embargo, existen otros materiales como las plumas de pollo cuyas propiedades como resistencia química, baja densidad y biodegradabilidad, etc. no han sido aprovechadas aún, y cuya composición química es básicamente queratina.

La queratina se encuentra en la lana, el cabello, las garras, los cuernos, las uñas y las plumas. Éstas últimas representan una de las fuentes más abundantes de queratina, representando del 5 al 7% del peso en los pollos. De esta manera se convierte en un importante subproducto de desecho de la industria de aves de corral, más de 4×10^6 ton mundialmente (tan solo Estados Unidos produce entre 1.36 y 1.81 millones de ton al año [McGovern, 2000], [Martínez y col. 2008]).

La pluma de pollo está conformada por dos partes importantes, las barbas y el raquis, quill o cañón, ésta última es la parte rígida de la pluma. Se han desarrollado investigaciones referentes al uso de las barbas como materiales de refuerzo [Winandy y col. 2003; Barone y Schmidt, 2005; Martínez y col., 2005; Martínez-Hernández y col., 2008], pero existen pocos estudios acerca del uso del raquis de la pluma. Debido a todo lo anterior, el raquis proporciona una oportunidad de reemplazar materiales no-renovables en composites, reduciendo potencialmente la contaminación ambiental y dando un mayor margen de ganancia para los procesadores de aves de corral [Huda y Yang, 2007].

En el presente trabajo de investigación se empleó el quill mezclándolo físicamente con PVC, para observar los cambios y/o mejoras en las propiedades mecánicas y térmicas, y ver las interacciones que estos componentes presentaban mediante microscopía SEM. Se manejaron distintas concentraciones de quill manteniendo constante el peso del PVC.

Este proyecto consta de tres capítulos, en el primer capítulo se encuentra el fundamento teórico e investigaciones relacionadas con el uso de la pluma de pollo y otros materiales biodegradables. El Capítulo 2 se refiere a la metodología empleada para el procesamiento de los compositos, desde la obtención de la pluma su limpieza y sanitización, pasando por su extrusión con la matriz polimérica, hasta llegar a los análisis de caracterización. Por último, en el capítulo 3 se desarrolla la discusión y conclusión en base a los resultados obtenidos por las distintas técnicas de caracterización las cuales fueron: calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), análisis dinámico mecánico (DMA) e índice de fluidez (MFI por sus siglas en inglés Melt Flow Index), todas las anteriores para describir propiedades térmicas; y la determinación de las propiedades morfológico-estructurales por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM).

1. ANTECEDENTES

1.1 COMPOSITOS

1.1.1 Reseña histórica

Si analizamos la evolución de la humanidad basándonos en diferentes aspectos, ya sean sociales, culturales o técnicos, podremos observar que dicha evolución siempre ha estado condicionada por el descubrimiento de nuevos materiales.

Las edades de piedra, de cobre, de bronce, de hierro, constituyeron etapas en la historia de la humanidad en las cuales el hombre, a través del conocimiento y manejo de nuevos materiales y técnicas, supo desarrollar nuevas estructuras políticas y sociales.

El término *materiales compuestos* es nuevo, pero el uso de la alta resistencia de las fibras para dar rigidez y reforzar una matriz, es probablemente más antigua que el uso de la rueda. Los jardines colgantes de Babilonia, una de las maravillas del mundo antiguo, fueron hechos con betún reforzado con paja trenzada. La paja y el pelo de caballo se han utilizado para reforzar ladrillos de barro (mejorando su tenacidad a la fractura) desde hace, al menos 5000 años. El papel y el hormigón son materiales compuestos y ambos eran conocidos por los romanos. Y casi todos los materiales que deben soportar una carga (la madera, los huesos, el músculo) son materiales compuestos.

El secreto de los materiales compuestos reside en la elección de un sistema de matriz adecuado y su asociación con otro material de refuerzo, obteniéndose como resultado un nuevo material con cualidades diferentes, que no son alcanzables por cada uno de los materiales predecesores de manera aislada.

La industria de materiales compuestos, sin embargo es nueva. Ha crecido rápidamente en los últimos 30 años con el desarrollo de materiales compuestos con fibras, comenzando con los polímeros reforzados con fibras de vidrio hasta,

más recientemente, los polímeros reforzados con fibras de carbono. Su empleo en barcos y su utilización creciente como sustitutos de metales en el transporte aeronáutico y terrestre son una revolución en el uso de materiales que aún sigue en marcha. [Ashby-Jones, 2009]

En la década de los sesenta aparecieron los filamentos de boro, esto dio lugar a que las Fuerzas Aéreas de los Estados Unidos crearan programas con el objeto de promover la fabricación de estructuras aeronáuticas producidas a partir de materiales compuestos.

La fabricación para el estabilizador del F-14 en materiales compuestos a partir de la década de los setenta fue otra producción importante. Esta fue seguida por el estabilizador del F-15 y timón estabilizador del F-16, hechos con materiales compuestos. A comienzos de la década de los ochenta, el Boeing 767 incorporaba casi dos toneladas de compositos en los perfiles de suelo y paneles de control. La Industria Airbus A310-300 incorpora su sistema de derivación fabricado totalmente en materiales compuestos. Prácticamente todos los aviones de reciente aparición hacen uso de esta tecnología.

La industria del deporte también ha incursionado en la utilización de estos materiales. Cientos de toneladas de laminados de fibra de grafito son usadas cada año, desde 1983, en raquetas de tenis, squash y palos de golf. Otras aplicaciones son bicicletas, remos de embarcación y cualquier otro equipo donde el peso, la rigidez y la resistencia sean importantes. [Tsai-Miravete, 1988]

1.1.2 Definición

Los compositos son materiales que se obtienen por la combinación artificial de dos o más sustancias, de esta manera el producto resultante es un material con propiedades que los componentes individuales no tienen por sí mismos. Consta de dos fases: una continua, constituida por la matriz que es el material en mayor abundancia y el material de refuerzo o reforzante, es decir la fase discontinua.

De acuerdo a la norma ASTM-D-883 de la American Society for Testing and Materials, un relleno es un material relativamente inerte que se incorpora al plástico para modificar su resistencia mecánica, estabilidad, propiedades mecánicas, propiedades de uso u otras características o para reducir su precio. Mientras que un plástico reforzado es un plástico con propiedades de resistencia muy superiores a la de la resina básica que resulta de la presencia de rellenos de alta resistencia embebidos en la composición. Según la ASTM los laminados de plástico son los plásticos reforzados más comunes y resistentes. [Seymur, 1995]

Los componentes de un material compuesto no deben disolverse ni fusionarse completamente unos con otros. La identificación de los materiales y la de su interfase debe ser posible de distinguir por medios físicos.

De esta manera tenemos que se define como material compuesto todo sistema o combinación de materiales constituido a partir de una unión (no química, insolubles entre sí) de dos o más componentes, que da lugar a uno nuevo con propiedades características específicas, no siendo estas propiedades ninguna de las anteriores.

El concepto de mejoras de propiedades es amplio, e incluye el incremento de la resistencia, o el reforzamiento de un material por la adición de otro, y también el aumento de la dureza, el decremento del coeficiente de expansión térmica y el aumento de la conductividad eléctrica y térmica. Un ejemplo es el concreto, utilizado en la construcción de carreteras, obtenido de la mezcla de cemento (matriz), arena, grava (reforzantes) y agua, opcionalmente se agregan otros materiales llamados aditivos; por ejemplo el dióxido de silicio. [Kirk-Othmer, 2007].

1.1.3 Matriz

La matriz tiene varias funciones en el composito; la primera es el suministro de la forma final del producto, la segunda es mantener en su lugar a la fase incorporada y tercero cuando se aplica una carga al material, la matriz comparte la carga con

la fase secundaria, algunas veces se deforma para que el esfuerzo sea soportado por el agente de refuerzo. [Besednjak,2005]

Los compositos se pueden clasificar de acuerdo al material del que está compuesta la matriz: polímero, cemento, metal, carbón y cerámicos.

La matriz de *cemento* en forma de concreto (con agregados finos o gruesos), concreto reforzado con acero, mortero (con agregados finos pero no agregados gruesos) o el cemento en forma de pasta sin ningún agregado son usados para construir estructuras en ingeniería civil, casas prefabricadas, prefabricados arquitectónicos, albañilería, cubiertas para rellenos sanitarios, aislamiento térmico, absorción de sonido, etc.

Los compositos de matriz *metálica* como los que poseen aluminio como matriz son usadas para estructuras ligeras y gabinetes electrónicos de baja expansión térmica, pero sus aplicaciones están limitadas por el alto costo de fabricación y por la corrosión galvánica.

Los compositos de matriz de *carbón* se emplean en la fabricación de estructuras ligeras (vehículos espaciales) y componentes ligeros (frenos de aviones), que además necesitan soportar altas temperaturas, sin embargo, son relativamente costosas debido a su proceso de fabricación. Sufren la tendencia a ser oxidados debido a la acción del oxígeno en el carbono produciendo dióxido de carbono.

Los compositos de matriz *cerámica* son superiores a los de matriz de carbón en cuanto a la resistencia a la oxidación, pero no están tan desarrollados como los compositos de carbón.

La matriz *polimérica* es de las más comunes, junto con la matriz de cemento, debido a su bajo costo de fabricación. Son usadas en la industria aeronáutica, en artículos deportivos, sillas de ruedas, etc. Además se usan en la amortiguación de

vibraciones, recintos electrónicos, asfaltos (compositos con brea con una matriz polimérica), como sustituto de soldadura.

En la matriz polimérica las resinas termofijas son las más ampliamente utilizadas, los epóxidos y poliésteres se refuerzan generalmente con fibras, los fenólicos con polvos como el aserrín, los elastómeros se mezclan comúnmente con negro de humo. [Kirk-Othmer. 2007].

1.1.4 Clasificación de los compositos

La elección de un material reforzante para una aplicación ingenieril específica depende de un gran número de parámetros que incluyen la dureza, la rigidez, la estabilidad al medio ambiente, las propiedades a largo plazo y el costo. En la actualidad el carbón, el vidrio y las fibras de aramida comprenden más del 85% del mercado industrial, se ha incrementado su uso en áreas como la industria automotriz, aeroespacial, la construcción, aplicaciones biomédicas y en algunos sectores deportivos. Ninguna fibra puede ser descrita como superior a otra, cada una tiene sus propios méritos así como también sus deficiencias. Los compositos se clasifican de acuerdo a la geometría del agente de refuerzo como:

- Compositos estructurados
 - Compositos laminares
 - Compositos de paneles tipo sandwich
- Compositos de fibras
- Compositos de partículas

1.1.4.1 Compositos estructurados

Un composito estructural está compuesto generalmente por dos materiales uno homogéneo y otro compuesto. Las propiedades dependen no solo de los componentes de los materiales, sino también de los diseños geométricos de los

elementos estructurales. Los composites laminares y paneles tipo sandwich son los más comunes.

1.1.4.1.1 Compositos laminares:

En este tipo de material dos láminas o paneles que tienen una dirección preferente a la cual la lámina tiene una mayor fuerza o resistencia, tal y como se presenta en la madera y en los compositos de fibras continuas alineadas. Las capas son apiladas y subsecuentemente unidas de tal manera que la orientación de la lámina en la dirección de mayor resistencia varía con cada capa apilada. Las láminas pueden ser preparadas con algunos materiales como el algodón, el papel o fibras tejidas de vidrio embebidas en una matriz plástica o polimérica.

Estos compuestos laminares tienen relativamente alta resistencia en varias direcciones en un plano de dos dimensiones, sin embargo la resistencia en cualquier dirección dada es más baja de la que sería si la fibras estuvieran orientadas en esa dirección.

1.1.4.1.2 Composito de paneles tipo sandwich:

Están diseñados para ser vigas de bajo peso o ligeras o paneles que tienen alta resistencia y rigidez (Figura 1.1). Consiste de dos hojas exteriores, o caras, que están separadas y adheridas a una base más gruesa. Las hojas exteriores están hechas por un material más rígido y resistente, típicamente por aleaciones de aluminio, compositos reforzados por fibras y matriz polimérica, acero, titanio o conglomerados de madera. Estas imparten gran rigidez y resistencia a la estructura, y deben ser lo suficientemente gruesas para soportar esfuerzos de compresión y tensión que resultan de la aplicación de una carga.

El material del núcleo debe ser ligero y normalmente tiene bajo módulo de elasticidad. Estos materiales (núcleos) caen en tres categorías: espumas rígidas

poliméricas (poliuretanos, resinas epóxicas y fenólicas), maderas y los llamados panales.

El núcleo provee de soporte continuo a las caras exteriores, debe ser lo suficientemente resistente para soportar y compartir una carga transversal y ser lo suficientemente grueso para proveer de rigidez a la estructura (para resistir el pandeo del panel). Cabe hacer notar que los esfuerzos de tensión y compresión en el núcleo son mucho menores que en las caras exteriores.

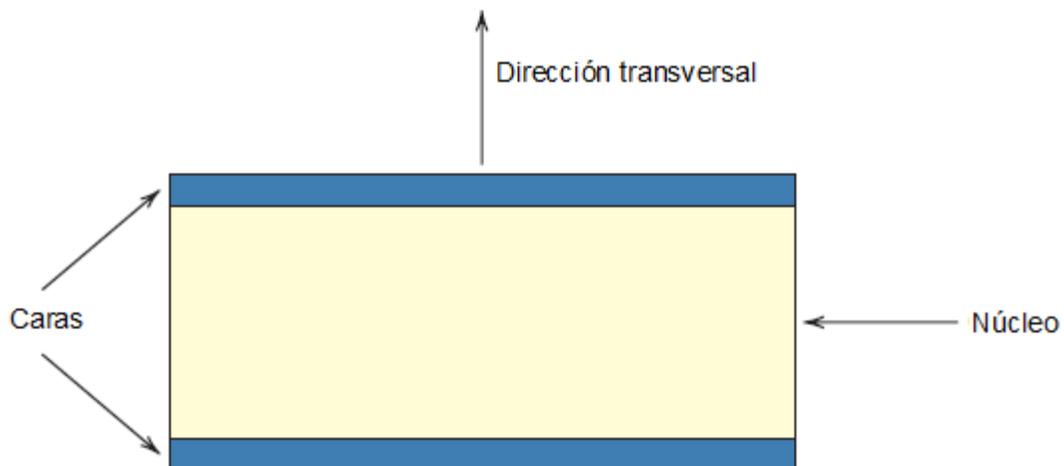


Figura 1.1 Sección transversal de un compuesto estructurado de paneles tipo sandwich

El núcleo tipo panel está constituido por láminas delgadas que son formadas interponiendo celdas hexagonales, con los ejes orientados perpendicularmente hacia las caras exteriores. Los materiales más usados para este tipo de núcleo son generalmente aleaciones de aluminio o composites de aramida. La resistencia y la rigidez de estas estructuras dependen del tamaño de la celda, del espesor de la celda y de los materiales de los que está constituida. Las aplicaciones varían desde la industria de la construcción en techos, pisos, muros; hasta la industria aeroespacial y aérea en la fabricación de alas, fuselaje, etc. [Callister, 2007]

1.1.4.2 Compositos de fibras:

En este caso el material de refuerzo tiene forma de filamentos, estos pueden ser de sección transversal circular, continuos o de fibra larga, o discontinuos o de fibra corta. La orientación de las fibras es un factor importante y se distinguen tres casos:

1. Reforzamiento unidimensional, en el cual la resistencia máxima y rigidez se obtienen en dirección de la fibra.
2. Reforzamiento plano o en dos dimensiones, en algunas ocasiones llega a tener forma de malla.
3. Al azar o tridimensional, en el cual el material tiende a poseer propiedades isotrópicas.

Otro factor determinante es el volumen de fibra que se incorporan a la matriz.

Las características mecánicas dependen no solo de las propiedades de la fibra sino también en el grado en el que una carga que se aplica, es transmitida a las fibras por medio de la matriz. Un punto importante que se debe tomar en cuenta para determinar el impacto de la carga en el compuesto, es la interacción en la interfase fibra-matriz. Si se aplica una presión, esta interacción o enlace por parte de la fibra, cesa al final de la fibra generando una deformación, es decir, no hay reforzamiento de la matriz en los extremos de las fibras.

Es posible decir que se requiere de una longitud crítica para proporcionar una rigidez y una resistencia efectiva al material compuesto, esta longitud crítica l_c depende del diámetro de la fibra d y de su fuerza tensil σ_f^* , además depende de la interacción fibra-matriz o resistencia a la cizalladura de la matriz τ_c , de esta manera se tiene la ecuación 1.1: [Callister, 2007]

$$l_c = \frac{\sigma_f^* d}{2\tau_c} \quad (1.1)$$

Las fibras pueden ser encontradas de acuerdo a su longitud como fibras cortas o discontinuas, fibras largas o continuas y como whiskers; estas últimas son cristales que son extremadamente resistentes pero son muy difíciles de dispersar en la matriz, son pequeñas en cuanto a su longitud y diámetro. [Campbell, 2010]

1.1.4.3 Composito con partículas

Cuando un refuerzo está constituido por pequeños volúmenes de sólido, aproximadamente equiaxiales, se le considera de partículas. En la gran mayoría de materiales compuestos en los que la fase de refuerzo posee morfología de partícula, el material constituyente de esta fase es mucho más duro y resistente que el de la fase matriz.

Un refuerzo de partículas será más eficaz en tanto más homogénea sea su distribución y cuanto mayor sea su capacidad de soportar las condiciones del proceso de elaboración, que vendrán determinadas por la matriz. Si una de las principales razones del refuerzo es la de limitar el desplazamiento por deformación de la matriz, contribuyendo a conservar las dimensiones del conjunto, es preciso que el grado de cohesión entre la fase matriz y la partícula sea elevado, a fin de que la matriz pueda deformarse plásticamente bajo la acción de una tensión aplicada y se produzca descohesión de las partículas. Como sucede en los compositos reforzados con fibras: cuanto mayor sea la compatibilidad de la interfase matriz-partícula mejor será la transferencia de esfuerzos entre ambas fases.

El grado de mejora que puede introducir un refuerzo por partículas está en función del tamaño, de la distribución y de la proporción de las mismas. Así, la eficacia de estos refuerzos será mayor en tanto menor sea el tamaño de las partículas (considerando el diámetro si son esféricas o el diámetro equivalente si son distintas) y cuanto mayor sea su fracción de volumen en el compuesto.

Su tamaño fluctúa desde lo microscópico (polvos) hasta lo macroscópico (hojuelas, esferas, etc). La distribución de partículas a lo largo de la matriz es aleatoria; por lo tanto la resistencia y otras propiedades del material compuestos son isotrópicas. (Callister,1998).

Algunos de los materiales empleados como refuerzo en forma de partícula son: el sílice, partículas de vidrio en incluso arena, estos son mezclados con los polímeros durante su procesado. En los materiales compuestos con partículas la contribución del relleno a la resistencia es mucho menos efectiva. Hay un pequeño aumento en la rigidez y a veces en la resistencia y en la tenacidad, pero está muy lejos de la de un material compuesto con fibras. Su atractivo se relaciona más con su bajo costo y con la buena resistencia al desgaste que puede proporcionar un relleno duro. Las superficies de las carreteras son un buen ejemplo, el macadán (un compuesto de partículas de grava en asfalto) y el hormigón (un compuesto de grava y cemento), por ejemplo. [Ashby-Jones, 2009].

1.1.5 Interfase fibra-matriz

La interfase es la responsable de la transmisión de cargas de la matriz a las fibras, lo que condiciona en gran medida la resistencia final del material compuesto. Por supuesto que el mecanismo de transferencia de carga es mucho más importante en los compuestos de fibra corta debido a las concentraciones de tensión que aparecen en los extremos de la fibra. La naturaleza de la unión fibra-matriz junto a las características aisladas de estos dos componentes condicionan el modo de fisuración del material compuesto. Así, cuando la interfase es muy resistente, las grietas no se propagan a lo largo de las fibras (separando a éstas de la matriz). De esta forma el refuerzo de la fibra permanece efectivo incluso después de que la fibra, debido a la carga externa, se haya roto en algunos puntos separados a una cierta distancia a lo largo de su longitud. Una interfase resistente es también esencial para que el material compuesto experimente una buena resistencia ante acciones transversales así como para una buena defensa ante acciones de

agresión ambiental. Por el contrario, la resistencia a la fractura de materiales compuestos puede verse disminuida por una unión fibra-matriz muy alta. La razón está en que esta propiedad limita la aparición de nuevas superficies, que es uno de los mecanismos de absorción de energía en un proceso de fractura, debido a que, como se había dicho anteriormente, las fisuras no se propagarán a la largo de la interfase.

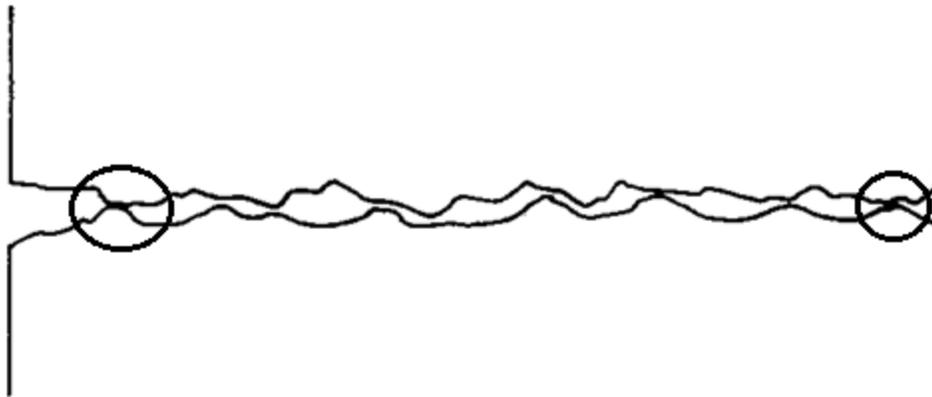
La naturaleza de la unión entre la fibra y la matriz depende de la ordenación atómica y de las propiedades de la fibra y de la conformación molecular y constitución química de la matriz polimérica, de esto se deduce que cada interfase es específica para cada sistema fibra-matriz. [París, Cañas, Marín, 2006]

1.1.5.1 Teorías de la adhesión [Hull, 1987]

En un sistema sencillo la unión en una interfase es debida a la adhesión o interacción entre una fibra y un matriz. En alguna etapa de la fabricación del material compuesto, la matriz, en la mayoría de los procesos, se encuentra en una condición en la cual es capaz de fluir y su comportamiento se asemeja al de un líquido, es en esta etapa donde la adhesión se lleva a cabo. La adhesión puede ser atribuida a cinco mecanismos principales que pueden tener lugar en la interfase, ya sea aisladamente o en combinación.

- a) **Adsorción y humectación.** Cuando dos superficies eléctricamente neutras se ponen lo suficientemente juntas hay una atracción física que se comprenderá mejor considerando la humectación de las superficies sólidas por líquidos. En el caso de dos sólidos que se coloquen juntos, la rugosidad de la superficie en una escala microscópica y atómica impide que las superficies entren en contacto excepto en puntos aislados como se ilustra en la Figura 1.2. Además, las superficies están usualmente contaminadas. Incluso, si se elimina la contaminación y se produce una fuerte adhesión en los puntos de contacto, la adhesión promediada en la superficie total será débil, excepto si se inducen deformaciones.

La mojabilidad se refiere a la capacidad de un líquido de extenderse sobre una superficie sólida. Una buena mojabilidad significa que el líquido (matriz) fluirá sobre el refuerzo cubriendo cada bache y depresión de la superficie rugosa del refuerzo desplazando todo el aire. El mojado solo ocurrirá si la viscosidad de la matriz no es demasiado alta y si se dan las condiciones termodinámicas adecuadas.



. **Figura 1.2** Puntos de contacto aislados que llevan a una adhesión débil entre dos superficies rugosas sólidas. [Hull, 1987]

Es importante señalar que la mojabilidad y la unión no son términos sinónimos. La mojabilidad describe la extensión del contacto íntimo entre un líquido y un sólido y no significa necesariamente una unión fuerte en la interfase. Puede tenerse una excelente mojabilidad y el enlace débil por ejemplo. Un ángulo de contacto bajo, es decir, una buena mojabilidad, es una condición necesaria pero no suficiente para tener una unión fuerte. Un ángulo de contacto ideal es a 0° como se muestra en la figura 1.3. Sin embargo, este fuerte enlace físico no se consigue usualmente:

- 1) Porque la superficie de la fibra está contaminada de manera que la energía de superficie efectiva es mucho menor que la del sólido base.
- 2) Por la presencia de aire y otros gases atrapados en la superficie sólida.
- 3) A causa de la aparición de grandes esfuerzos de contracción durante el proceso de curado, los cuales producen desplazamientos en la superficie que no pueden ser reparados.

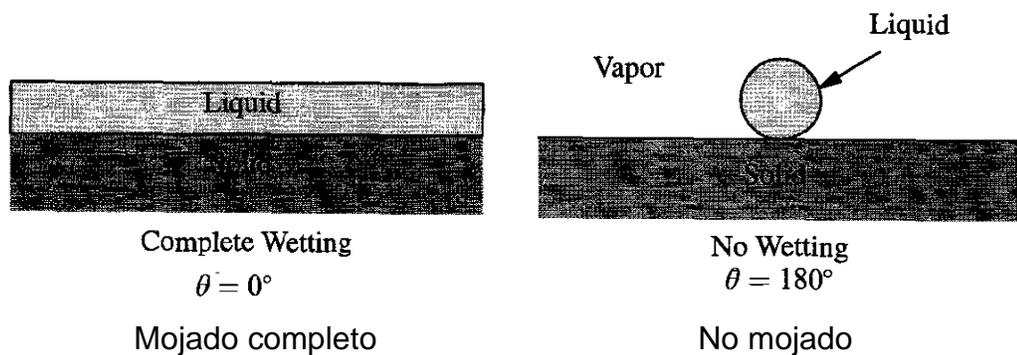


Figura 1.3 Ejemplos de mojabilidad completa y ausencia de mojabilidad.

[Hull, 1987]

La impregnación es particularmente importante en los procesos de fabricación de materiales compuestos que requieren, por ejemplo, la recogida de resina por estopas de fibra y la impregnación de un haz de fibras con resina. Una vez que la matriz ha mojado el refuerzo y, por lo tanto, está en contacto íntimo con el refuerzo, puede producirse la unión, que es de diferentes tipos e incluso combinaciones de estas, como ya se mencionó anteriormente. Y el mecanismo de unión puede cambiar durante las distintas etapas de producción por ejemplo, la unión electrostática puede cambiar a la de reacción. El tipo de unión varía de sistema a sistema y depende de detalles finos, como la presencia de contaminantes en la superficie o de la adición de agentes de superficie activa (agentes de acoplamiento).

- b) **Interdifusión.** En los sistemas poliméricos es posible formar una unión entre dos superficies de polímeros por la difusión de las cadenas libres de polímero de una de las superficies en la red molecular de la otra como se ilustra esquemáticamente en la Figura 1.4.

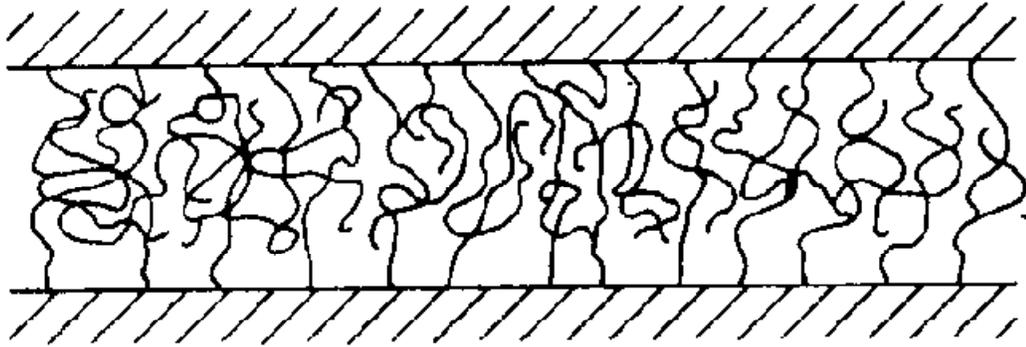


Figura 1.4 Unión formada por el enmarañamiento molecular después de la interdifusión. [Hull, 1987]

La fuerza de la unión dependerá del grado de enmarañamiento molecular y del número de moléculas implicadas. La interdifusión puede ser promovida por la presencia de agentes plastificantes y disolventes, dependiendo el grado de difusión de la conformación molecular, de los constituyentes que intervengan y de la facilidad de movimiento molecular. La interdifusión puede explicar en parte el porqué de la unión que se consigue cuando las fibras están recubiertas con un polímero antes de incorporarse a la matriz de polímero. El fenómeno de interdifusión ha sido llamado autoadhesión en relación con los adhesivos. En los sistemas no poliméricos se puede producir interdifusión, generalmente acompañada de una reacción química. La resistencia de la interfase resultante dependerá de la naturaleza de las uniones interatómicas y de las tensiones generadas.

- c) **Atracción o unión electrostática.** Estas fuerzas de atracción se producen entre dos superficies cuando una de ellas lleva una carga positiva neta y la

otra una carga negativa neta, como en el caso de la interacciones ácido-base y del enlace iónico, (ver Figura 1.5) Esto conduce a una atracción electrostática entre los componentes del material compuesto, que dependerá de la diferencia entre la carga de sus superficies. La fuerza de la interfase dependerá de la densidad de carga. Las interacciones electrostáticas son de rango corto y solamente son efectivas sobre pequeñas distancias, del orden de las dimensiones atómicas. Así, es esencial que la matriz y el refuerzo estén en íntimo contacto. La contaminación superficial y los gases atrapados disminuyen la efectividad de este mecanismo de unión.

Aunque la atracción electrostática probablemente no haga una contribución principal a la resistencia final de la unión fibra-matriz de los materiales compuestos, si podrá tener un importante papel en la forma en que los agentes que se unen se fijan sobre la superficie de las fibras de vidrio.

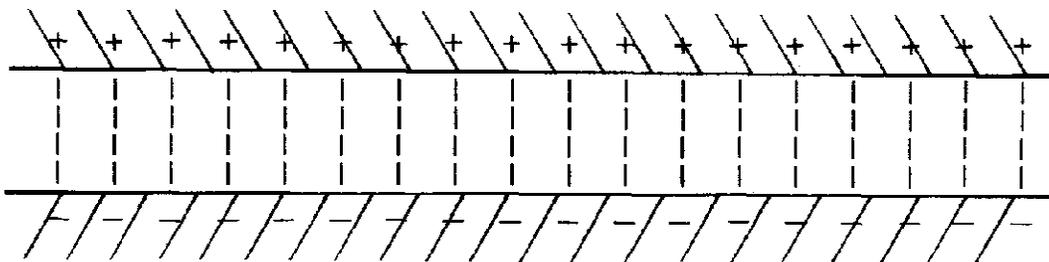


Figura 1.5 Unión formada por atracción electrostática. [Hull, 1987]

También la superficie puede exhibir propiedades aniónicas o catiónicas, dependiendo de los óxidos del vidrio y del pH de la disolución acuosa usada para aplicar los agentes de adhesión (silanos). Por tanto, si se usan silanos funcionales iónicos, se espera que los grupos funcionales catiónicos sean atraídos hacia una superficie aniónica y viceversa (Figura 1.6). Así que controlando el pH, las moléculas de silano pueden ser orientadas sobre la superficie del vidrio para obtener un efecto de acoplamiento óptimo, el cual

implica algún tipo de enlace químico puesto que la atracción electrostática por sí sola no haría el material resistente al agua.

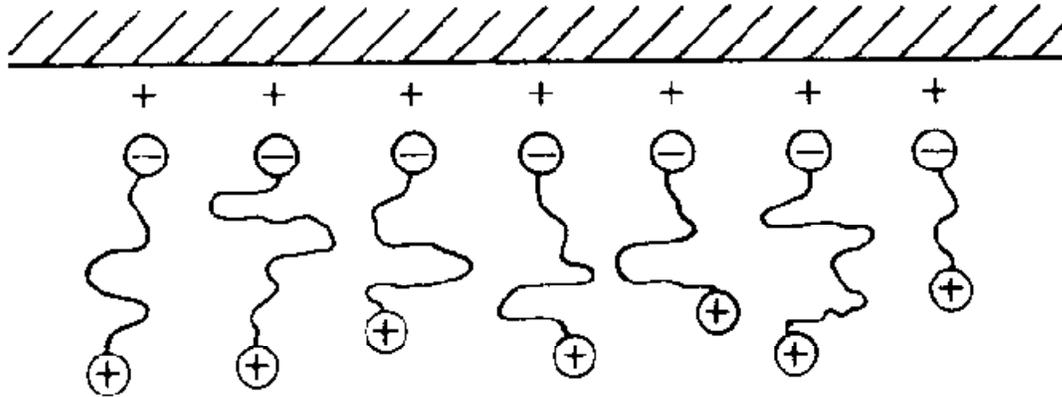


Figura 1.6 Grupos catiónicos al final de las moléculas atraídos hacia una superficie aniónica, dando como resultado la orientación de polímeros en la superficie. [Hull, 1987]

- d) **Unión química.** El enlace químico es de particular interés para materiales compuestos de fibra porque ofrece la explicación principal para el uso de agentes adhesivos en las fibras de vidrio y la resistencia de la unión entre las fibras de carbono y las matrices de polímeros. Se forman un enlace químico entre un grupo de la superficie de la fibra y un grupo químico compatible de la matriz. Por ejemplo, los silanos se emplean comúnmente para el acoplamiento de los grupos de óxido de una superficie de vidrio con las moléculas de una matriz de polímero. En un extremo (A) de la molécula de silano se forma un enlace de hidrógeno entre los grupos de óxido (silanol) sobre el vidrio y la parte de silano hidrolizado, mientras que en el otro extremo (B) este reacciona con un grupo compatible en el polímero (Figura 1.7).

Las uniones A-B pueden ser: covalentes, iónicas, metálicas, etc. La fuerza de la unión depende del número y tipo de enlaces y el fallo de la superficie

implica la rotura de los enlaces. Los procesos de formación y rotura de la unión son, de alguna manera, de equilibrio dinámico activo térmicamente.

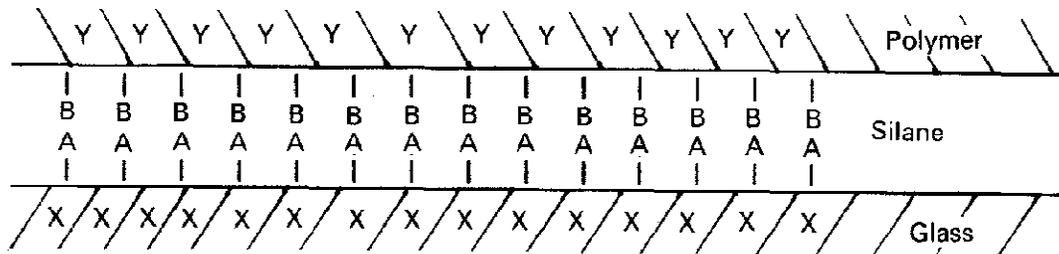


Figura 1.7 Enlace químico formado entre los grupos A de una superficie y los grupos B de la otra superficie. [Hull, 1987]

El transporte atómico o molecular, por procesos de difusión, está involucrado en los enlaces químicos. En la interfase puede tener lugar la formación de soluciones sólida y de compuestos, lo que da como resultado una zona de reacción interfacial (refuerzo/matriz) con un cierto espesor.

Hay dos tipos principales de unión química:

1.- Unión por disolución: En este caso, la interacción entre los componentes se produce a escala electrónica. Debido a que estas interacciones son de rango más corto, es importante que los componentes estén en contacto íntimo a escala atómica. Esto implica que las superficies deben estar debidamente tratadas para eliminar cualquier impureza. Cualquier contaminación de la superficie de las fibras, aire atrapado o burbujas de gas en la interfase, dificultarían el contacto íntimo necesario entre los componentes.

2.- Unión de reacción: En este caso, un transporte de moléculas, átomos o iones se produce a partir de uno o ambos componentes al lugar de la reacción, es decir, la interfase. Este transporte atómico es controlado por procesos de difusión. Esa unión puede existir en una variedad de interfases,

por ejemplo, vidrio/polímero, metal /metal, metal/cerámica o cerámica/cerámica. Dos superficies poliméricas pueden formar una unión, debido a la difusión de moléculas de la matriz a la red molecular de la fibra, por tanto se pueden formar enlaces moleculares enredados o enmarañados en la interfase.

Algunos agentes de acoplamiento (los más comunes son los silanos) se utilizan para las fibras de vidrio en las matrices de resina. A las fibras de carbono se les dan tratamientos de superficie (oxidativos o no oxidativos) para su uso en materiales poliméricos.

En los sistemas metálicos o cerámicos, se encuentran soluciones sólidas y formación de compuestos intermetálicos en la interfase. La interdifusión de especies de los dos componentes puede producir una capa interfacial de diferente composición y estructura que la de los dos componentes (Figura 1.8).

La capa interfacial también tiene diferentes propiedades mecánicas que la matriz o que el refuerzo y, en consecuencia, esto afecta en gran medida las características de la interfase.

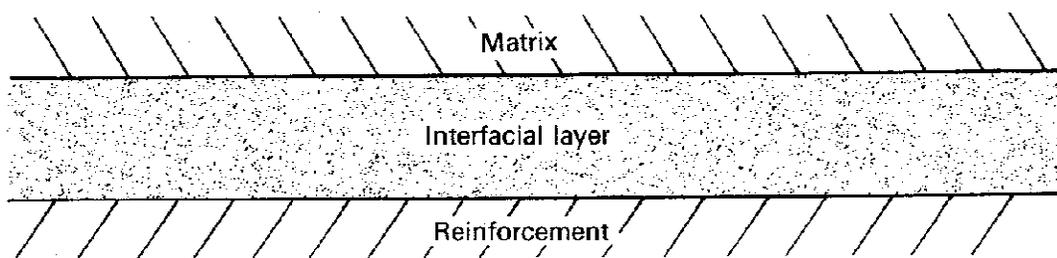


Figura 1.8 Capa interfacial formada por interdifusión. [Hull, 1987]

- e) **Adhesión o unión mecánica.** Algo de unión puede producirse puramente por la interpenetración mecánica de dos superficies, como se ilustra en la

Figura 1.9. Una resina que moje completamente la superficie de la fibra seguirá cada detalle de la misma. La resistencia a la tracción de esta interfase, probablemente no será alta a menos de que haya un gran número de entrantes y salientes en la superficie de la fibra. La resistencia a la cortadura puede ser muy significativa y dependerá del grado de rugosidad. Otro factor que también está relacionado con la rugosidad de la superficie de la fibra es la posibilidad de incrementar la fuerza de la unión a través de, por ejemplo, una unión química a causa de la mayor área de la superficie que está disponible.



Figura 1.9 Unión mecánica formada cuando un polímero líquido moja una superficie sólida rugosa. [Hull, 1987]

Además de los aspectos geométricos simples de la adhesión mecánica, hay muchos refuerzos internos en un material compuesto que se desarrollan durante las operaciones de procesado y el ensayo mecánico, que afectan la resistencia aparente de la unión fibra-matriz. Así, por ejemplo, la contracción de la resina durante el curado de los polímeros termoestables y la dilatación térmica diferencial de la matriz y las fibras pueden producir esfuerzos de tracción, de compresión y de cortadura en la interfase, dependiendo de la geometría de las fibras y de la pieza. [Hull, 1987]

1.2 Polímeros

La palabra polímero proviene etimológicamente del griego, y significa “muchos miembros o partes”. Químicamente se define como un material constituido por grandes moléculas, las cuales se forman por la secuencia repetitiva de moléculas

pequeñas o agrupaciones de átomos simples, enlazadas unas a otras por enlaces primarios (usualmente del tipo covalente simples). Estas unidades estructurales sencillas que dan origen a los polímeros reciben el nombre de monómeros.

Los precedentes de los monómeros se encuentran en el carbono, presente en diferentes materiales naturales, pero debido a su elevado costo de obtención y producción, sólo es rentable su extracción desde el petróleo, carbón y gas natural.

La clasificación de los polímeros se hace desde distintos criterios:

Una primera clasificación se basa en el origen, de esta manera se pueden tener *polímeros naturales* como la lana, la seda, la celulosa, el caucho natural, etc. O polímeros sintéticos como los plásticos, el caucho sintético, las pinturas, los recubrimientos, los adhesivos, los pegamentos, los materiales textiles sintéticos, las resinas endurecibles, etc.

Sin embargo la clasificación más aceptada se basa en el comportamiento térmico del polímero, es decir, en la termodependencia de sus propiedades (comportamiento y procesabilidad). Por lo cual se dividen en:

- a) **Termoplásticos.** Son polímeros que al calentarse a determinadas temperaturas se convierten en fluidos permitiendo su moldeabilidad en la forma deseada, que quedará preservada al enfriarse. Constituyen el grupo más importante y de mayor uso comercial de polímeros sintéticos. Su estructura molecular puede ser lineal o ramificada lo que le facilita fluir con la aportación de calor. En este grupo encontramos al polietileno, al polipropileno, al policarbonato, a las poliamidas, a los poliuretanos y al policloruro de vinilo.
- b) **Elastómeros.** Son polímeros que poseen cadenas con mucha libertad de movimiento molecular (flexibilidad). Presentan dobles enlaces a lo largo de la cadena, pero reticulados en menor extensión. Debido a ello presentan un estado gomelástico a temperatura ambiente. No pueden ser fundidos y

son insolubles pero hinchables. Como ejemplos tenemos el caucho natural y sintético, el caucho nitrilo, el caucho estireno-butadieno, el polibutadieno, etc.

- c) **Termoestables.** Son polímeros que no pueden fluir por el efecto de la temperatura para ser remodelados. Estructuralmente hablando son polímeros entrecruzados, tienden a ser resinas de mucha rigidez y someterlos a temperatura elevada ocasiona la degradación química (carbonización). A temperatura ambiente son duros y frágiles. Entre estos encontramos el poliéster, las resinas viniléster, los epoxis, las resinas fenólicas, las resinas urea-formaldehído, etc. [Besednjak, 2005]

1.2.1 Policloruro de vinilo (PVC)

El cloruro de vinilo en su forma de monómero, fue descubierto por Henri Victor Regnault en el año 1838, cuando trataba dicloroetano con una solución alcohólica de hidróxido de potasio. Regnault también descubrió, accidentalmente, el policloruro de vinilo, por medio de la exposición directa del monómero a la luz del día. Sin embargo, no advirtió la importancia de sus descubrimientos, ni comprendió que el polvo blanco contenido en el vaso de precipitados de vidrio, era el polímero del líquido obtenido al comienzo. Baumann tuvo éxito en 1872, al polymerizar varios haluros de vinilo y fue el primero en obtener algunos de estos en la forma de producto plástico. Ostrominlensky estableció en 1912 las condiciones para la polimerización del cloruro de vinilo y, desarrolló técnicas convenientes en escala de laboratorio. Klatte de Grieskein descubrió en 1918 los procesos que aún se emplean en la actualidad para la producción de cloruro de vinilo a través de la reacción en estado gaseoso, del cloruro de hidrógeno y del acetileno, en presencia de catalizadores.

El poli(cloruro de vinilo) es uno de los termoplásticos de mayor volumen en el mundo. Es químicamente inerte y versátil, se encuentra desde productos flexibles a los rígidos que están disponibles a costos económicos. [Ebewele, 2000].

1.2.1.2 Producción

El PVC grado comercial es producido primordialmente por la polimerización del cloruro de vinilo vía radical libre, ya sea por emulsión o por suspensión. El 80% del PVC producido es mediante polimerización en suspensión, en esta técnica las gotitas de cloruro de vinilo son suspendidas en agua, por medio de coloides protectores como el polivinil alcohol, gelatina o metil celulosa en recipientes a presión equipados con agitadores y removedores de calor. La polimerización se conduce a temperaturas de 40 a 70°C, comúnmente a 60°C.

Las películas flexibles se obtienen por copolimerización de cloruro de vinilo con monómeros de cadena flexible como el acetato de vinilo y el cloruro de vinilideno. Entre las ventajas de los copolímeros con pequeñas cantidades de acetato de vinilo con respecto al homopolímero, incluyen un menor punto de reblandecimiento y una solubilidad mayor y, por tanto, la capacidad de procesamiento es mejor, existe mayor estabilidad y un mejor color y claridad. Los copolímeros de mayor importancia comercial contienen un 13% de acetato de vinilo y se utilizan para los registros fonográficos y los azulejos de vinilo para pisos. Los copolímeros de cloruro de vinilideno tienen mejores propiedades de resistencia a la tracción que el homopolímero. Se utilizan en aplicaciones de recubrimiento, debido a su mejor solubilidad. El PVC flexible se obtiene mediante la incorporación de plastificantes. El PVC rígido representa alrededor del 55% del PVC utilizado, mientras que el PVC plastificado o flexible constituye el resto. El principal uso del PVC es para sistemas de tuberías. [Ebewele, 2000]

1.2.1.3 Propiedades [Blanco, 1999]

1.2.1.3.1 Propiedades físicas

El poli(cloruro de vinilo) es un polvo blanco, inodoro e insípido, fisiológicamente inofensivo. Tiene un contenido teórico de 57% de cloro, difícilmente inflamable, por lo tanto no arde por sí mismo, es autoextinguible porque los gases desprendidos

en la combustión sofocan la flama si no existe una fuente externa de ignición. La descomposición inicia a los 90-95°C, necesitándose estabilizadores térmicos para su procesamiento. La estructura de la partícula es similar a la de una bola de algodón. El diámetro varía dependiendo del proceso de polimerización. Del proceso de suspensión y masa, se obtienen partículas de 80 a 200 micras, por dispersión de 0.2 a 4 micras y por solución de 0.2 micras.

El PVC para compuestos flexibles debe poseer suficiente y uniforme porosidad para absorber los plastificantes rápidamente. Para compuestos rígidos la porosidad es menos importante, debido a que a menor rango se obtiene mayor densidad aparente.

La estructura del PVC puede ser comparada con la del polietileno, la diferencia radica en que un átomo de la cadena del polietileno es sustituido por un átomo de cloro en la molécula del PVC. Este átomo aumenta las atracciones entre las cadenas polivinílicas, presentando como resultado un polímero rígido y duro. La estructura química es distinta a la del polietileno, a pesar de que solo cambia un átomo. La molécula del PVC es más polar, por lo tanto ofrece mejores propiedades para la impresión de productos moldeados. La molécula de cloro convierte al PVC en un polímero con una densidad relativamente alta.

El PVC es un material esencialmente amorfo con porciones sindiotácticas que no constituyen más del 20% del total, debido a que generalmente cuenta con grados de cristalinidad menores. La gran polaridad que imparte el átomo de cloro transforma al PVC en un material rígido.

El polímero estabilizado se somete a una deshidrocloración cuando es calentado arriba de su temperatura de transición vítrea (T_g), esto conduce a la producción de ácido clorhídrico, la formación de un color intenso, y el deterioro de las propiedades del polímero. Como consecuencia un número de ingredientes debe ser adicionado al polímero para mejorar sus propiedades térmicas, su procesabilidad y; por lo tanto, el producto final. Los estabilizadores térmicos más

importantes son, por lo general, sales organometálicas como el estaño, plomo, cadmio, bario, calcio y zinc. Otros aditivos pueden ser lubricantes, plastificantes, modificadores de impacto, cargas y pigmentos.

1.2.1.3.2 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas del PVC varían de acuerdo al tipo de compuesto que se formule. Si se trata de un compuesto rígido alcanzará valores de resistencia a la tensión de 500 a 750 Kg/cm² y elongaciones prácticamente inexistentes.

Por otro lado la resistencia al impacto en un compuesto rígido fluctúa entre 2 y 50 kJ/m², pero en el caso de los compuestos flexibles y en organosoles ni siquiera existe fractura.

1.2.1.3.3 Propiedades térmicas

a) Estabilidad térmica. Durante su procesamiento, las resinas se degradan al recibir calor y luz. La degradación provoca la disminución de sus propiedades mecánicas, así como un color amarillento. Para evitarlo, se adicionan los estabilizadores térmicos que son, generalmente sales organometálicas que se adicionan en niveles de 0.2 a 4.0 partes por cien de resina. Las sales de bario y plomo se pueden utilizar para este fin, ya que absorben el cloruro de hidrógeno, pero presentan la desventaja de ser tóxicas. Las mezclas de estearato de calcio y magnesio son menos tóxicas. [Seymur, 1995]

b) Temperatura de fusión (T_f). La T_f de los compuestos rígidos es de 170°C aproximadamente, y de los plastificados de 130°C.

1.2.1.3.4 Propiedades químicas

Es soluble en ciclohexanona y tetrahidrofurano. Cuando forma un copolímero con el acetato de vinilo o cloruro de vinilideno, se reduce su temperatura de deflexión,

(análisis en el que una probeta prismática se somete a flexión y se calienta con un aumento de temperatura determinado).

El PVC puede postclorarse para formar el CPVC, elevando su temperatura de distorsión, temperatura a la cual las resinas comienzan a perder su rigidez. Resiste ácidos y bases fuertes, y regularmente a solventes orgánicos. Tiene buena resistencia a los efectos de los procesos oxidantes de la atmósfera, principalmente al ozono.

1.2.1.3.5 Propiedades eléctricas

Posee un gran poder de aislamiento eléctrico, que se mejora notablemente empleando estabilizadores y cargas como aditivos.

1.2.1.4 Aplicaciones [Blanco, 1999]

- 1) Tubería.** La tubería de PVC se fabrica por el proceso de extrusión y las conexiones necesarias para su instalación como son codos, “Y’s” y “T’s” y se obtienen por inyección o bien por termoformado de la tubería rellena con arena y pegado con adhesivos especiales. Es utilizada principalmente para la conducción de agua potable y descargas sanitarias.

Las propiedades de la tubería de PVC son suficientes y adecuadas para climas estables donde la temperatura no baje a menos de 0°C, debido a que a bajas temperaturas el PVC tiende a fragilizarse y a fallar en condiciones extremas de uso.

- 2) Botellas.** Son utilizadas para envasar aceites comestibles, detergentes, líquidos para la limpieza del hogar, shampoos y agua potable. El compuesto utilizado para fabricar botellas está formulado con un alto contenido de modificador de impacto y el mejor estabilizador, con el objetivo de que la botella presente las máximas características de resistencia química y a la degradación por oxidación. Por lo tanto tiende a ser de muy alto costo.

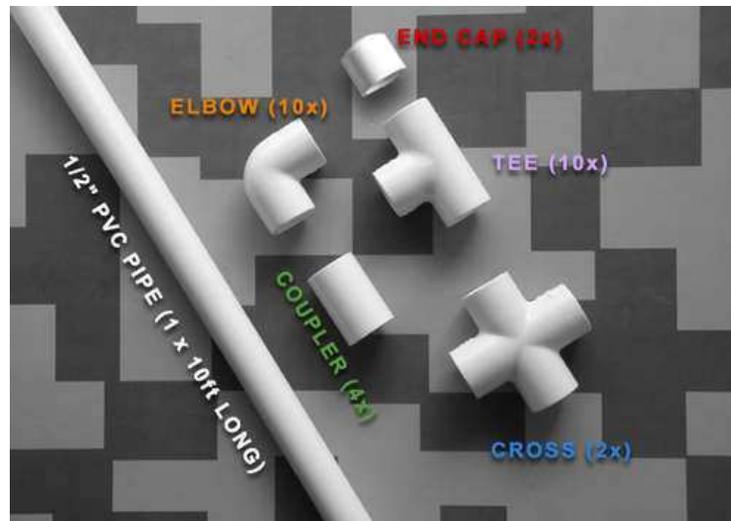


Figura 1.11 Tubería y accesorios de PVC.

La temperatura máxima de llenado de las botellas es de 70 a 75°C y la barrera a gases y vapor de agua es considerada como regular. La permeabilidad al vapor de agua es algo superior al polietileno y polipropileno, sin embargo, son más reducidos los valores de permeabilidad a los gases, lo cual indica una mejor barrera y proporciona una mayor vida de anaquel. También se aplica en la fabricación de recipientes de cuello ancho o tarros para el envasado de algunas bebidas instantáneas en polvos como jugos, chocolate y café soluble así como dulce y chocolates a granel.

- 3) Película y lámina.** Son utilizadas para la fabricación de envases por el método de termoformado de envases redondos, cuadrados y rectangulares para el envasado de gelatinas, productos grasosos como la mantequilla y mole y productos pastosos como la pasta de cacahuete y de chocolate.

Se fabrican también los envases denominados “blister pack” empleados desde hace mucho para tabletas y supositorios que se extraen presionando con los dedos. Como película de cobertura y desgarre se utiliza una hoja de aluminio con espesor de 30 milésimas de pulgada, cuando las cavidades son pequeñas y de hasta 50 milésimas de pulgada cuando son mayores.

Otro tipo de envases fabricados en lámina de PVC rígido son las charolas de múltiples cavidades las cuales pueden ser autoportantes o no autoportantes (Figura 1.12). Las primeras consisten en dos películas de plástico unidas por un borde longitudinal y poseen cavidades en forma de cúpula que coinciden al cerrar las dos partes. Los envases múltiples no autoportantes se emplean generalmente en combinación con cajas de cartón corrugado o de lámina, por ejemplo, las charolas para galletas, bombones, chocolates. Otras aplicaciones consisten en la fabricación de tarjetas de crédito o en la producción de pisos empleados en la industria de la construcción.

- 4) **Perfiles.** Los usos del PVC en perfilería varían desde la manufactura de estructuras exteriores como ventanas y puertas hasta los interiores como cancelería, puertas integrales, persianas, cocinas, closets, etc. Una aplicación más son los muebles para jardín, porque son fabricados a partir de perfiles; debido a que van dirigidos para uso exterior también se requieren compuestos con altos contenidos de absorbentes de luz UV.



Figura 1.12 Envases no autoportantes fabricados con PVC.

1.3 Pluma de pollo

Las plumas son estructuras de queratina que componen la piel de las aves, las plumas están formadas por un cañón o raquis, con el que se insertan al cuerpo, y un estandarte formado por barbas dispuestas a los lados del raquis. De las barbas salen unas barbillas que pueden engancharse entre sí. En la Figura 1.13 se muestran las partes que constituyen una pluma.

Partes de una pluma:

1. Vexilo
2. Raquis
3. Barbas
4. Plumón
5. Eje hueco, cálamo.



Figura 1.13 Constituyentes de una pluma de ave.

1.3.1 Quill

La parte central es conocida como raquis o quill, que le sirve de eje y tiene el aspecto de una caña hueca; a pesar de ser una estructura muy ligera, le da la rigidez necesaria para mantenerla firme.

La parte inferior del raquis es más ancha y hueca, generalmente desnuda se le denomina cálamo o cañón, es la parte por la cual la pluma está insertada en la piel. El cañón tiene en la parte inferior un orificio denominado ombligo inferior que

es por donde la pluma es alimentada durante su crecimiento. El cañón es hueco, puesto que la pluma es una estructura muerta, como las uñas, y una vez que ha terminado de crecer, los vasos sanguíneos que la alimentaban se retiran y queda el espacio vacío. En la parte superior del cálamo el raquis empieza a aplanarse y encontramos, justo en donde termina el cálamo, otro orificio denominado ombligo superior que es por donde el cuerpo laminar de la pluma emergió al comenzar a crecer. El raquis está relleno de sustancias muertas, pigmentos y proteínas, que quedaron ahí como resultado de su desarrollo. En términos de peso la mitad de la pluma es raquis, que está constituida en su mayoría por proteína de queratina, principalmente con estructura de β -sheet y algo de α -helicoidal con una temperatura de desnaturalización alrededor de 230 °C. [Huda y Yang, 2007]

1.3.2 Queratina

La queratina es una proteína con una estructura secundaria, es decir, la estructura primaria de la proteína, se pliega sobre sí misma, adquiriendo tres dimensiones. Esta forma nueva es un espiral, llamándose así proteína α -hélice. Esta estructura se mantiene con esa forma tan característica gracias a los puentes de hidrógeno y a las fuerzas hidrofóbicas, que mantienen unidos los aminoácidos de dicha proteína. Todo esto unido le da a la proteína esa especial dureza característica.

Existen dos tipos de queratina diferenciadas por su estructura y componentes:

La queratina alfa presenta en sus cadenas de aminoácidos restos (monómeros) de cisteína, los cuales constituyen puentes disulfuro.

La queratina beta no presenta cisteína y tampoco puentes disulfuro.

1.3.2.1 Queratina alfa

Los puentes disulfuro son los que proporcionan la dureza a la alfa queratina. Así, existe mayor cantidad de queratina alfa en los cuernos de un animal y en las uñas que en el pelo. Además la queratina alfa solamente se encuentra en pelos,

cuernos, uñas, y otras faneras (plumas, pelos, cuernos). Los cuernos, y otras formaciones dérmicas tales como uñas, pezuñas, plumas, pelos, caparzones, escamas, entre otros, están constituidos básicamente por alfa-queratina, una proteína fibrilar.

Las cadenas (alfa-hélices) de queratina se unen de dos en dos formando una trenza ("coiled coil chain"); dos de estas trenzas unidas constituyen un "protofilamento" y varios de éstos se trenzan a su vez en una estructura de mayor calibre: el filamento de queratina.

Su estructura puede observarse en la Figura 1.14. Siguiendo esta disposición jerárquica, se forman finalmente las fibras mayores, cuya disposición y organización dará lugar al pelo, a la pluma o a la lámina córnea del asta. [<http://es.wikipedia.org/wiki/Pluma>]

1.3.2.2 Queratina beta.

La queratina de tipo beta, u hoja plegada β (β -sheet), es inextensible (a diferencia de la queratina tipo alfa) y la podemos encontrar, por ejemplo, en la tela de araña. [<http://es.wikipedia.org/wiki/Queratina>]

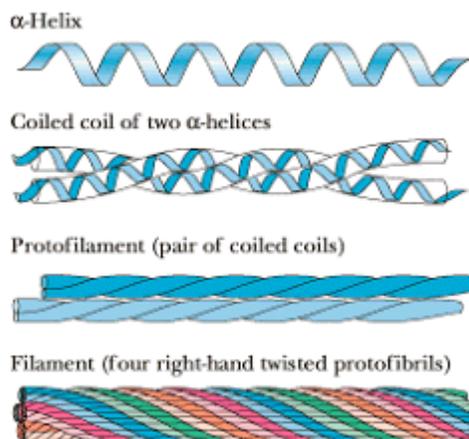


Figura 1.14 Estructura de la Alfa queratina

1.3.3 Aplicaciones de la pluma de pollo

Varios investigadores han estudiado compuestos que utilizan fibras de pluma de pollo, por ejemplo, los compuestos de polietileno con plumas [Barone y Co, 2005], polipropileno con fibra de pluma y de pulpa kraft [Bullions y Co, 2004], polipropileno y plumas [Schuster y Co, 2003], y una resina a base de aceite de soja y fibras naturales [Dweib y Co, 2004].

Sin embargo, los proyectos que utilizan solo el raquis de la pluma de pollo son limitados, se reduce a solo dos investigaciones. Por lo tanto, es de gran interés la exploración de posibles aplicaciones de esta fracción que compone las plumas de pollo.

Otros investigadores como Shah Huda, Yiqi Yang en el 2007 desarrollaron un composito a base de polipropileno y el quill de la pluma de pollo, demostrando que el quill tiene mejor compatibilidad con el polipropileno que el yute, y que el coeficiente de reducción de sonido es 71% más alto que el mostrado por el composito PP-Yute.

J.R. Barone en 2004 elaboró un composito de queratina de pollo y polietileno descubriendo que la queratina de las plumas inhibe la cristalinidad en polietilenos de baja cristalinidad, pero mejoran la cristalinidad de polietilenos de alta cristalinidad. Observó bajo microscopía un aumento de la adherencia entre las fibras y el polímero para los polietilenos más amorfos.

2. METODOLOGÍA

2.1 Materiales

El PVC empleado en este proyecto fue proporcionado por la empresa Mexichem ubicada en el corredor industrial de Altamira, bajo el nombre de P-2252 y cuyas características son las siguientes de acuerdo a la hoja técnica del material:

Densidad aparente = 0.54 g/cm^3

Volátiles = $0.3\%_w$ (% peso)

Estabilidad térmica = 90%

Las plumas de pollo fueron obtenidas de la empresa procesadora de pollos Villafranca, fueron previamente lavadas y sanitizadas antes de ser utilizadas, de acuerdo al procedimiento desarrollado y patentado por el departamento de agricultura de los Estados Unidos, USDA (United States Department of Agriculture).

Fue necesaria la adición de un agente acomplante, el estearato de calcio grado reactivo proveniente de Reactivos Química Meyer, lote: M0311190. Es un polvo blanco, fino y sedoso, el cual realiza la función tanto como lubricante externo, así como interno. Es una sal proveniente del ácido de 18 carbonos, el ácido esteárico, al ser un compuesto graso tiene la característica de ser hidrófobo, es decir, es no polar y por lo tanto es insoluble en agua. No es tóxico y es muy estable a altas temperaturas.

2.2 Diseño de experimentos

Se manejaron 5 diferentes concentraciones de raquis para la elaboración de los compositos con PVC. El perfil de temperaturas y la velocidad del husillo en el

extrusor, se mantuvieron constantes durante todos los procesamientos. La Tabla 2.1 muestra la clave de identificación de las mezclas.

2.3 Preparación de los materiales

Preparación del quill

- a) **Lavado y sanitizado.** En este proceso se empleó agua, etanol y metanol, con el propósito de eliminar los residuos como por ejemplo tierra, fluidos propios del ave como la sangre, etc; que se impregnan a la pluma durante el procesado del pollo.
- b) **Secado.** Este procedimiento se realizó mediante la exposición directa al sol y al medio ambiente hasta que ya no era posible detectar humedad en el material.
- c) **Separación.** Las barbas fueron separadas del raquis lo más detallado posible, ya fuese cortándolas con tijeras o arrancándolas.
- d) **Cortado.** El raquis fue cortado mediante el uso de tijeras en pequeñas partículas, aproximadamente uniformes y de 5mm de longitud.

Tabla 2.1 Identificación de las muestras.

Concentración del quill %w	Clave
0	PVC
2	PVC-Quill 2%
4	PVC-Quill 4%
6	PVC-Quill 6%
8	PVC-Quill 8%
10	PVC-Quill 10%

El PVC no sufrió ningún tratamiento previo, fue empleado en forma de pellets.

2.4 Preparación de las cargas

Se manejaron cargas de 200 g de PVC como base en la elaboración de cada uno de los compositos, variando solamente la concentración de raquis a partir de la siguiente fórmula:

$$\% = \frac{Q}{Q + PVC} * 100 \quad (2.1)$$

En donde:

Q: Peso en gramos de raquis.

PVC: Peso en gramos de PVC.

%: Por ciento peso de raquis en el composito.

Tabla 2.2. Peso en gramos de quill de acuerdo a su concentración.

%	Grs.
2	4.081
4	8.333
6	12.766
8	17.391
10	22.222

Se manejó una sola concentración de estearato de calcio: 0.8 grs. por cada 100 grs. de PVC en todas las relaciones PVC-Quill. Como las cargas utilizadas en este proyecto fueron de 200grs se añadieron 1.6grs de agente acomplante a cada concentración estudiada.

Los compositos fueron procesados en un extrusor monohusillo Beutelspacher modelo E 1930, de 1.5 HP y 220 v (Figura 2.1), con controladores de temperatura

marca Matlow y un dado de 3 hilos a la salida (Figura 2.2), además, el sistema consta de equipos auxiliares como tina de enfriamiento (figura 2.3A) y peletizadora (Figura 2.3B).

El extrusor consta de 3 zonas de procesado y se empleó un perfil de temperaturas de: 160 °C en la zona de alimentación, 170 °C en la zona de mezclado y 175 °C en la zona de salida. Las cargas de mezclas de PVC-Quill fueron agregadas a la tolva del extrusor; los hilos resultantes fueron jalados y enfriados usando agua en el sistema de enfriamiento; finalmente fueron peletizados para realizar las caracterizaciones.



Figura 2.1 Extrusor monohusillo

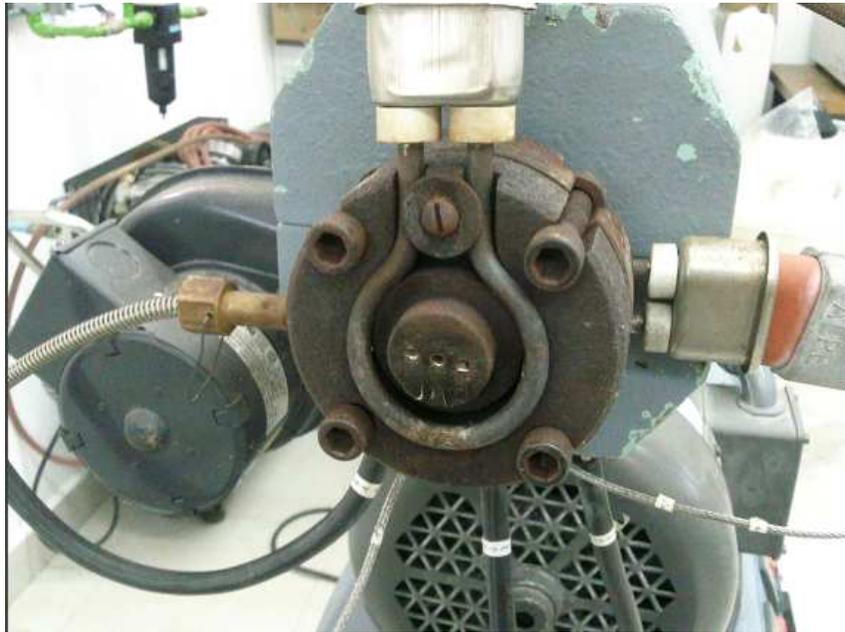


Figura 2.2 Dado de tres hilos



Figura 2.3 A. Tina de enfriamiento, B. Peletizadora.

2.5 Caracterización de los compositos

2.5.1 Análisis dinámico mecánico (DMA)

El análisis dinámico mecánico es una técnica que involucra la aplicación de un pequeño ciclo de deformación en una muestra y se mide el esfuerzo resultante, o de manera equivalente, se aplica un ciclo de esfuerzo en una muestra y se mide la deformación resultante. En la mayoría de los instrumentos comerciales de DMA, la deformación es la variable controlada, mientras que se mide el esfuerzo resultante [Chartoff y col., 2009].

El DMA fue llevado a cabo en una mordaza dual cantilever, a una frecuencia de 1Hz, una amplitud de 20 micras y una rampa de 5°C/m in, desde temperatura ambiente hasta 200°C. El equipo empleado fue un TA Instruments modelo 2980. A partir de esta técnica se estudió el comportamiento del módulo de almacenamiento, módulo de pérdida y la $\tan \delta$, en base a un estudio en frecuencias.

Las probetas para el análisis fueron elaboradas en una prensa Carver modelo 3889 NE, a una temperatura de 212.8°C (415°F) y un a presión de 1.6 US Ton, para un espesor de 1/8 de pulgada. Las placas empleadas se forraron con papel aluminio para evitar la adherencia del material a las mismas. [Cervantes, 2010]

2.5.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) o termogravimetría (TG) es una técnica en donde la masa de un material es medida en función de la temperatura o el tiempo mientras que la muestra se somete a un programa controlado de temperatura en una atmósfera controlada. Los rangos de temperatura para los TGA comerciales son típicamente desde ambiente hasta 1000°C o más, un límite superior suficiente para las aplicaciones con polímeros. Un gas de purga crea una atmósfera que puede ser inerte, como nitrógeno, argón o helio; oxidante, como aire u oxígeno; o

reductora, como el gas fórmico. En el caso de los polímeros, una atmósfera reductora es raramente empleada. El contenido de humedad del gas de purga varía de seco a saturado [Prime y col., 2009].

El TGA se realizó en un SDT 2960 de TA Instruments en atmósfera de N₂ con un flujo de 20 ml/min y una velocidad de calentamiento de 10°C/min, desde temperatura ambiente hasta 600°C, para una muestra de 10 ± 2 mg. A partir de este análisis se determinó la estabilidad térmica de los compositos.

2.5.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica en donde se mide la diferencia en el flujo de calor entre una sustancia y una referencia como función de la temperatura, mientras que la muestra es sometida a un programa controlado de temperatura [Menczel y col., 2009].

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizó en un DSC marca Perkin Elmer modelo DSC 800, usando dos barridos, el primero a 20°C/min para limpiar el historial térmico del material y el segundo a 10°C/min, tomando los datos del segundo para el análisis. A partir de este análisis se determinó la temperatura de transición vítrea de los compositos.

2.5.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido permite la formación de imágenes hasta resoluciones subnanométricas. El microscopio electrónico de barrido es un dispositivo de mapeo en lugar de un dispositivo de imagen. La muestra es sondeada mediante el barrido de un rayo de electrones a través de la superficie. Las radiaciones provenientes del espécimen, estimuladas por el rayo incidente, son detectadas mediante el uso de múltiples detectores que colectan las diversas señales de manera simultánea, las cuales son mostradas de manera individual o combinada, lo que permite diferentes vistas de la muestra, en diferentes modos de

imágenes. El rayo emitido interactúa con una delgada capa del espécimen, de apenas unos micrómetros. La microscopía electrónica de barrido permite el estudio morfológico, de fases, de composición, etc. [Joy, 1997; Sawyer y col., 2008]

Debido a que las muestras no son conductoras de electricidad, éstas fueron recubiertas con un baño de oro en un equipo Electron Microscopy Sciences modelo EMS 550, a una presión de vacío de 7×10^{-2} mB y 40 mA, en atmósfera de argón, haciendo un total de 4 baños con una duración de 5 min cada uno.

2.5.5 Índice de fluidez (MFI)

El índice de fluidez (Melt Flow Index, MFI) es una medida de la velocidad de flujo del material plástico y es inversamente proporcional a la viscosidad y al peso molecular del polímero. Los polímeros con bajo índice de fluidez muestran mayor fuerza cohesiva y elasticidad, pero son más difíciles de procesar debido a su elevada viscosidad.

Un peso molecular promedio bajo equivale a índices de fluidez altos, presentando la masa fundida una viscosidad baja, ideal para procesos de inyección. Los MFI habituales se sitúan en el intervalo de 0.5 a 40 g/10 min.

El MFI se determina mediante la norma ASTM D3364-74, norma específica para el PVC, en el que una muestra homogénea se funde en el interior de un cilindro caliente a una temperatura de 215°C, y se obliga a pasar la masa fluida por la boquilla utilizando una carga de 21.6 kgs, se mide el tiempo que el extruido tarda en recorrer una distancia.

El MFI se determina como la cantidad en peso de polímero extruido por la boquilla en un tiempo (t) de 10 minutos. La Figura 2.4 muestra el equipo utilizado durante este análisis



Figura 2.4 Medidor del índice de fluidez.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Apariencia y procesabilidad

Durante el procesamiento de los materiales compuestos se presentaron algunas dificultades como el acumulamiento de material a la salida del extrusor justo antes de pasar por el dado, siendo el compuesto del 10% en peso el que presentó mayores problemas y disminuyendo la problemática conforme se reduce la presencia del quill en los compositos, de esta manera el compuesto del 6% presenta la menor dificultad y los compositos del 2 y 4 % se procesan fácilmente. Se deduce que a concentraciones superiores al 6% la matriz presenta una sobresaturación del refuerzo y que no es procesable por medio de extrusión.

En apariencia los compositos presentan mayor homogeneidad en las relaciones del 2 y 4 %, y disminuye conforme aumenta la concentración del raquis. En la Figura 3.1 se observan estas muestras, se formaron huecos en el interior de las tiras provenientes del extrusor, mismos que fueron observados una vez que el material fue peletizado, estos huecos son más abundantes conforme la concentración de quill aumenta.



Figura 3.1 Pellets de las muestras extruidas, A. PVC-Quill 2% y B. PVC-Quill 4%.

A partir de la relación del 6% en adelante el PVC parece envolver el quill en el centro de la tira extruida (Figura 3.2), por lo tanto, no hay homogeneidad en los compositos, esto se debe a que no hay una distribución y dispersión adecuada por parte del reforzante en la matriz.



Figura 3.2 Pellets de las muestras extruidas: A. PVC-Quill 6%, B. PVC-Quill 8% y C. PVC-Quill 10%.

El procesamiento se mejoró con la adición, en todas las relaciones a estudiar, del estearato de calcio; que es un agente acoplante que tiene una función como lubricante y puede trabajar tanto internamente, es decir, su función se lleva a cabo en las moléculas de la resina, como externamente y en este sentido son incompatibles con el polímero, por tal razón al combinarlos con el material y alimentarlos a la tolva, se crea una capa superficial que separa al plástico fundido del metal del equipo, por lo que evita que el material se friccionen en exceso. El material fluyó con mayor facilidad a través del extrusor con la adición de esta sal metálica en los compositos del 6 y 8%. Sin embargo, en la relación del 10% se siguieron presentando dificultades. En cuanto a la apariencia, se observan compositos más uniformes en las concentraciones del 6 y 8% pero en el composito del 10% esta homogeneidad no se mejora.

En la Figura 3.3 A y B ya no se aprecia el quill en el centro del pellet, aunque si algunas cavidades. Pero en la Figura 3.3C este fenómeno si ocurre. Lo cual indica

que el estearato facilita la fluidez de fases de la matriz con el refuerzo, aunque esto no signifique necesariamente que habrá una buena interfase entre los dos.



Figura 3.3 Mezclas con estearato de calcio de las relaciones: A. PVC-Quill 6%, B. PVC-Quill 8% y PVC-Quill 10%.

3.2 Análisis dinámico mecánico (DMA)

La Figura 3.4 muestra las curvas de módulo de almacenamiento (E') para el PVC y los compositos Quill-PVC. A temperatura ambiente, 30°C , el PVC muestra un valor de E' , de 2116 MPa, en cambio en los compositos este valor permanece muy similar y alrededor de los 1200 MPa. Esto es una diferencia de 916 MPa entre el PVC y los compositos, siendo los compositos los materiales con un valor menor, lo cual indica que no hay una buena interfase matriz-refuerzo a esta temperatura; sin embargo es posible observar que a los 105°C el módulo de almacenamiento en casi todas las relaciones excepto la del 2 y el 8% permanecen por encima del valor del PVC, siendo el composito del 4% el que presenta el valor más alto a esta temperatura.

Esta tendencia se mantiene hasta los 175°C pero el E' disminuye conforme aumenta la temperatura. Este comportamiento es similar al mostrado por los compositos de PVC y médula de caña preparados por Wirawam y col., en donde los valores del módulo de almacenamiento a una temperatura por encima de la T_g , fueron más altos comparados con el PVC usado en ese caso, esto indica una

estabilidad a temperaturas elevadas en los materiales compuestos de PVC y bagazo de caña. Coincide también con los composites de polipropileno y quill elaborados por Edgar Cervantes en el 2010, en donde el E' aumentó en un 80% en el composite del 5% a una temperatura de 100°C.

La Tabla 3.1 muestra los valores de módulo de almacenamiento y de Tg para los composites sin estearato de calcio, se observa que a 100°C los materiales compuestos pueden tener un mejor desempeño mecánico. La Tg del PVC es de 98°C y en los composites permanece muy similar con apenas 3 grados más para el composite del 2%, en el resto de los materiales la Tg se encuentra $\pm 1^\circ\text{C}$ comparada con la Tg del PVC.

Tabla 3.1 Módulo de almacenamiento (MPa) y Tg (°C) para los composites sin estearato de calcio

E'	25°C	100°C	Tg (°C)
PVC	2116	21.7	98
2%	1356	9.4	101
4%	1253	30.7	99
6%	1521	28.9	98
8%	1203	18.8	97
10%	1317	21.2	97

Generalmente cuando, en los composites, hay un desplazamiento hacia la derecha del pico del módulo de pérdida, también considerado como Tg, indica una interacción entre la matriz y el refuerzo, puesto que el material reforzante que se encuentra interactuando con la matriz inmoviliza las moléculas poliméricas provocando un incremento en la Tg, esto debido a varias interacciones moleculares. Por lo que un comportamiento inverso indicará una interacción pobre. [Wirawam, 2010]

Con valores tan parecidos de T_g en el PVC y los composites, se puede decir que la interacción entre la matriz y el refuerzo es muy baja, estos resultados concuerdan con los presentados por Wirawam y col., en donde la T_g presenta valores más bajos que la matriz, lo cual indica que la corteza de la caña es menos efectiva inmovilizando las moléculas de PVC cercanas a la superficie del reforzante a una determinada temperatura, debido a la falta de interacción molecular entre la matriz y el reforzante.

La $\tan \delta$, también llamada amortiguamiento, índice de viscoelasticidad o factor de pérdida, se obtiene mediante la razón entre el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento (E''/E'); el módulo de pérdida mide la respuesta viscosa del material, que es la energía perdida o disipada cuando el material es deformado. El amortiguamiento es una propiedad adimensional y está relacionada con la habilidad del material para absorber energía vibracional, cuando una fibra elástica es incorporada a un sistema, este se vuelve más elástico y como el amortiguamiento es una relación entre una respuesta viscosa y una respuesta elástica, éste decrece a medida que aumenta el contenido de la sustancia elástica. [Wirawam, 2010] En el caso de los composites, la $\tan \delta$ depende del nivel de adhesión entre el refuerzo y la matriz; por lo tanto, enlaces refuerzo-matriz débiles se reflejarán en valores altos de $\tan \delta$. [Martínez y col., 2007] Por lo tanto una $\tan \delta$ alta define al composite como un material más elástico pero con una interfase débil.

En la Figura 3.5 correspondiente a la gráfica de temperatura contra $\tan \delta$ a temperatura ambiente, se puede observar que el valor del factor de pérdida en los composites está por encima del valor del PVC, que como ya se mencionó anteriormente, indica un reforzamiento pobre por parte del quill hacia el PVC, sin embargo, alrededor de los 100°C, hay una disminución en el amortiguamiento por parte de los composites, siendo el composite del 2% el que presenta la $\tan \delta$ más baja, seguida del material con la composición del 6%. Esto muestra que alrededor de los 100°C los composites PVC-Quill tendrán un buen desempeño térmico, por

ejemplo; en partes para automóviles donde no ocurre fricción o en lugares donde la temperatura ambiente sea muy alta.

Con la adición del estearato de calcio la procesabilidad mejoró notablemente, sin embargo, el comportamiento del módulo de almacenamiento a temperatura ambiente para los compositos con estearato de calcio es muy similar al presentado por los materiales que no contienen estearato, permanece por debajo del valor del PVC, (Figura 3.6). Lo cual indica que el material se comporta elásticamente, pero pierde rigidez y dureza.

Alrededor de los 105°C el E' disminuye, caso contra rio al presentado por los compósitos sin estearato. En general se puede decir que el E' se encuentra por debajo del dato del PVC, e incluso por debajo del dato arrojado por su homólogo sin estearato de calcio. Los valores de Tg para los compositos se muestran en la Tabla 3.2, en este caso, este parámetro se encuentra alrededor de los 98°C en aproximadamente $\pm 2^\circ\text{C}$, comparados con el PVC.

Tabla 3.2 Módulo de almacenamiento (MPa) y Tg (°C) para los compositos con estearato de calcio

	25°C	100°C	Tg (°C)
PVC	2116	21.7	98
2%	820.2	5.09	97
4%	1200	12.05	96
6%	1353	10.87	97
8%	1046	8.88	98
10%	719.9	7.49	98

En la Figura 3.7 se aprecia la curva de $\text{Tan } \delta$ para el PVC y los composites con estearato de calcio. En cuanto al amortiguamiento a temperatura ambiente se observa que su valor es mayor para los materiales compuestos comparados con el PVC virgen, muy similar a los valores presentados por los composites sin estearato, se deduce que la interacción entre la fase reforzante y la matriz es pobre.

A 100°C la $\text{Tan } \delta$ para los materiales compuestos con la composición de quill del 4 y 6% se encuentra por encima de la $\text{Tan } \delta$ del PVC, por lo que a esta temperatura hay baja compatibilidad entre el PVC y el quill. Las relaciones del 2, 8 y 10% están por debajo del valor del PVC, y el composite del 2% presenta el valor más bajo.

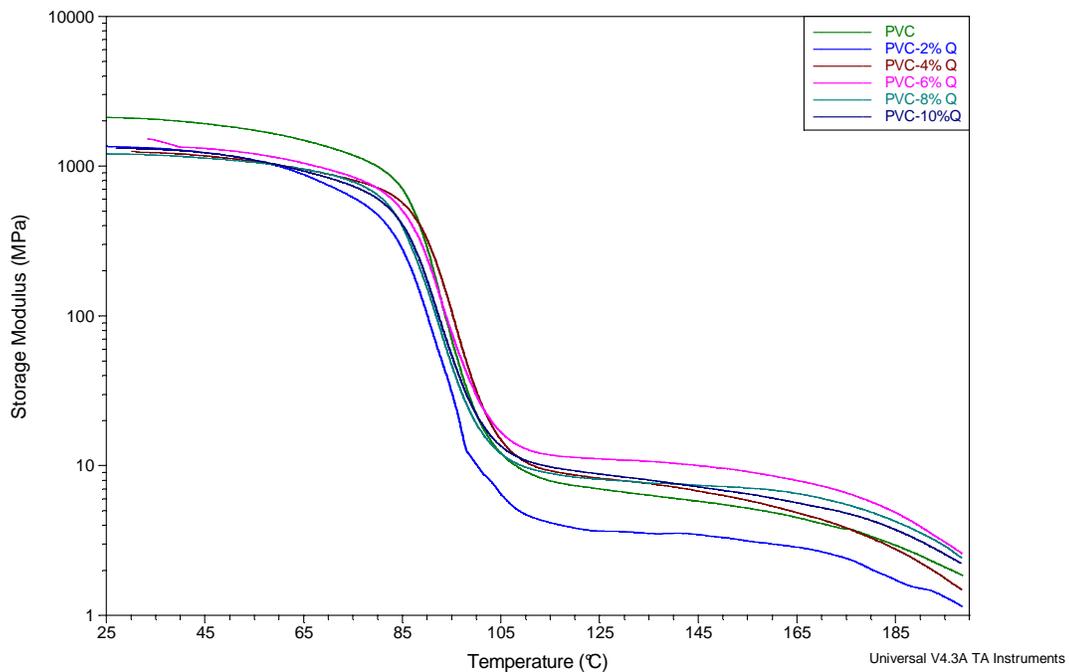


Figura 3.4 Curvas del módulo de almacenamiento para el PVC y los composites sin estearato de calcio.

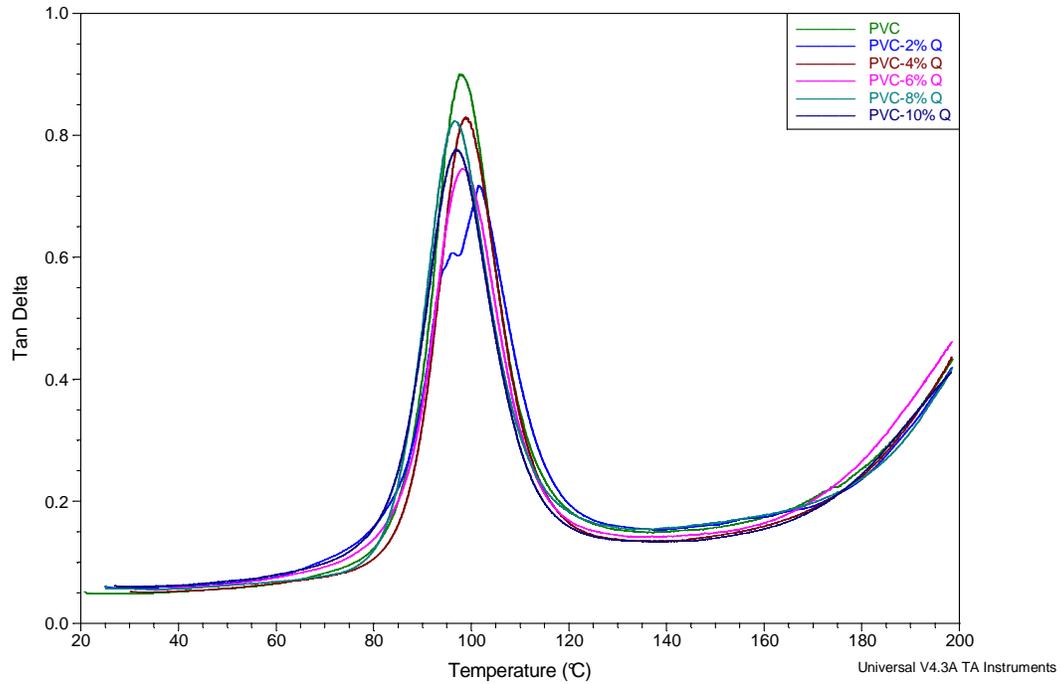


Figura 3.5 Curva de $\text{Tan } \delta$ para el PVC y los compositos sin estearato de calcio.

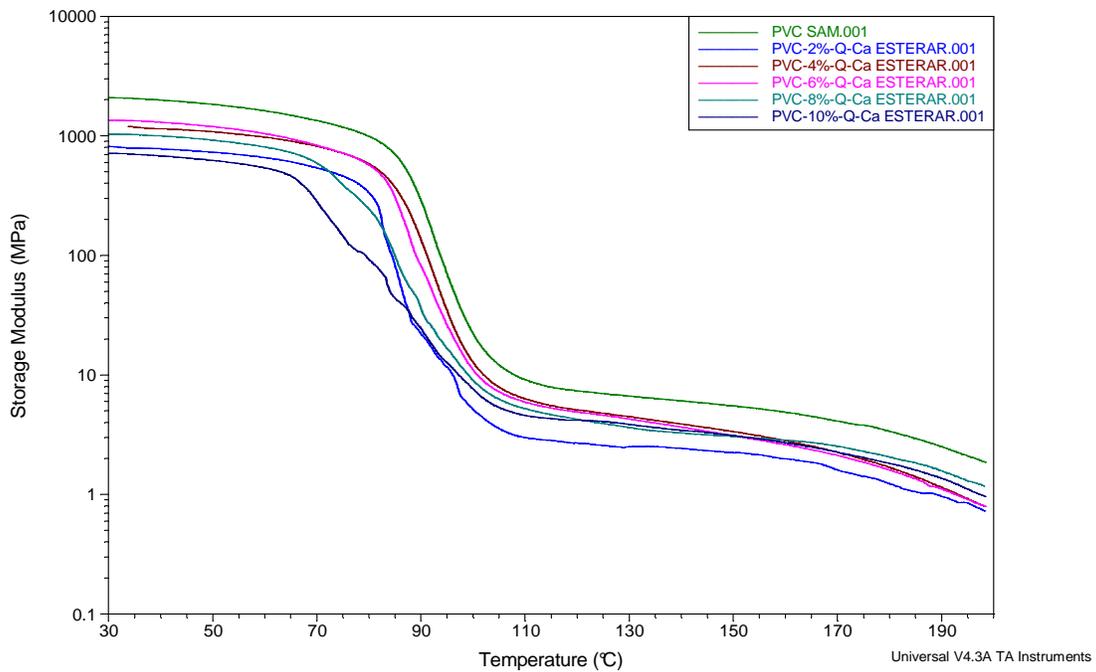


Figura 3.6 Curvas del módulo de almacenamiento para el PVC y los compositos con estearato de calcio.

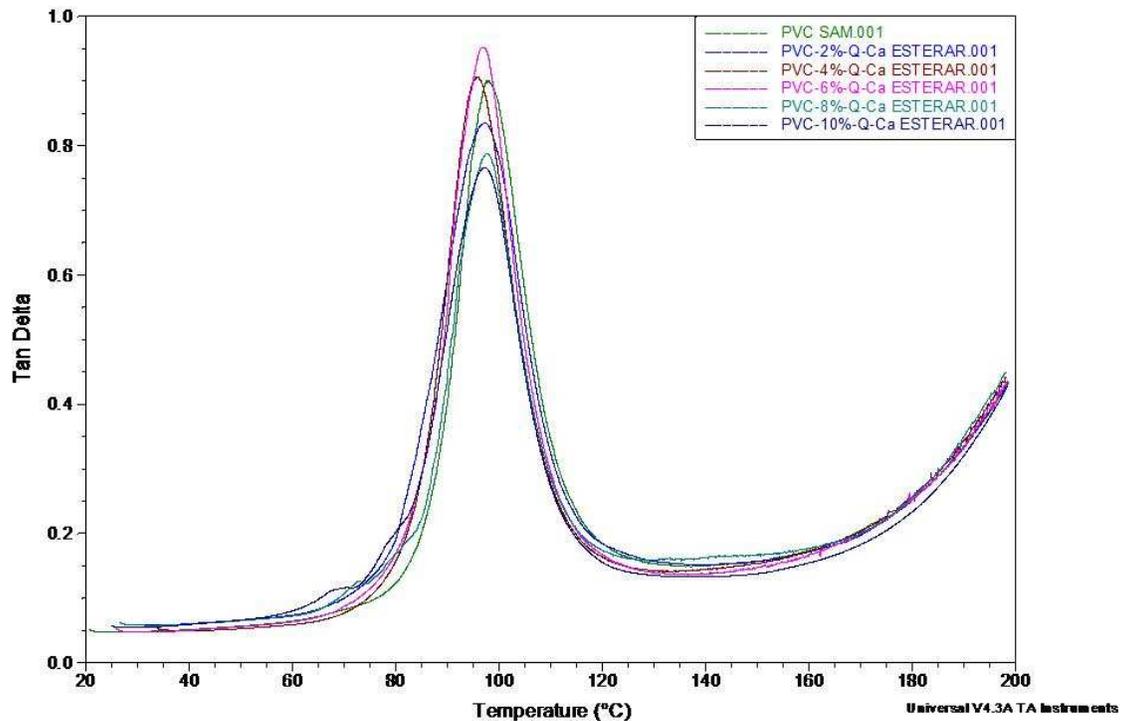


Figura 3.7 Curva de $\text{Tan } \delta$ para el PVC y los composites con estearato de calcio.

3.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los datos de TGA para los materiales empelados en este proyecto son presentados a continuación, en cuanto al raquis, la primera pérdida de masa es debida al agua y se produce entre los 30°C y los 116°C [Cervantes 2010]; Martínez y col. en 2005 reportan un rango de 25°C a 55°C para una pérdida del 5% de agua, mientras que Wool, también en 2005, reporta una fracción del 7% en un rango de temperatura ambiente hasta 100°C. El segundo proceso de pérdida de masa tiene lugar de 216°C hasta 411°C [Cervantes 2010], con una disminución del 10% al 75% de masa; esta etapa está asociada con la destrucción de los enlaces de disulfuro y la eliminación de H₂S. Este proceso corresponde a la desnaturalización de la estructura β de la proteína, seguida de la pirólisis térmica de los enlaces en la cadena, puentes peptídicos, así como la degradación del esqueleto (enlaces carbón-carbón). En esta región ocurren diversas reacciones

químicas en donde los compuestos proteínicos se descomponen en productos más ligeros y volátiles como H_2S , CO_2 , H_2O y HCN [Martínez y col. 2005b]. A los $550^\circ C$, se obtiene un residuo de 20% de material carbonizado, [Cervantes, 2010]. Ge y col. en el 2004 reportaron una deshidrocloración del PVC a $301^\circ C$, la descomposición de la matriz deshidroclorada a $452.5^\circ C$, y a $399.5^\circ C$ la descomposición de un aditivo del tipo resina acrílica. En la Figura 3.8 correspondiente al PVC, la descomposición del PVC comienza a los $275^\circ C$, es debido a la pérdida de ácido clorhídrico, a $374^\circ C$ se observa un pico, el cual puede atribuirse a algunos de los aditivos, (estos no fueron especificados por el proveedor), hasta este punto se ha consumido un 50.5% de la masa total. La degradación de la matriz se lleva a cabo a los $500^\circ C$, por último a $593^\circ C$ resulta un residuo correspondiente al 28%.

La Tabla 3.4 hace referencia a las temperaturas de descomposición del PVC y de los compositos con estearato de calcio. Las relaciones del 2%, 4% y 8% comienzan a descomponerse a temperaturas más altas que el PVC, indicando una mejora en la estabilidad térmica, los compositos del 6 y 10% se descomponen a una temperatura más baja debido a la desnaturalización de la queratina que se presenta a una temperatura de aproximadamente $230^\circ C$. A temperaturas por encima de los $320^\circ C$ se observa que los materiales con quill y estearato de calcio tienen una menor pérdida de peso lo que indicaría una mejora en la estabilidad térmica por encima de esta temperatura. El composito del 6% con estearato de calcio muestra una pérdida del 43% a dicha temperatura, (Figura 3.9), los demás compositos se mantienen entre el 46 y 48%, aún por debajo del PVC. Por otro lado, los compositos sin estearato presentan una pérdida entre el 44 y 47% a esta temperatura, de igual manera el material del 6% muestra la pérdida más baja con 44%, (Figura 3.10). En la Tabla 3.3 se muestran las temperaturas de descomposición del PVC y los compositos sin estearato de calcio. Para estos compositos la temperatura inicial de degradación está por encima de la del PVC, por lo que con la adición del raquis a la matriz se pudo mejorar la estabilidad térmica, se observa el mismo comportamiento presentado a los $320^\circ C$ por los

compositos con estearato, en donde hay una menor pérdida de peso comparados con el PVC.

Tabla 3.3 Resultados de TGA para el PVC y los compositos sin estearato de calcio.

Material sin estearato de calcio	T inicial de descomposición [°C]	T final de descomposición [°C]	Residuo [% en masa]
PVC	171	543	28
PVC-Quill 2%	200	553	34
PVC-Quill 4%	200	546	34
PVC-Quill 6%	194	522	33
PVC-Quill 8%	204	523	32
PVC-Quill 10%	180	527	30

Tabla 3.4 Resultados de TGA para el PVC y los compositos con estearato de calcio.

Material con estearato de calcio	T inicial de descomposición [°C]	T final de descomposición [°C]	Residuo [% en masa]
PVC	171	543	28
PVC-Quill 2%	207	546	34
PVC-Quill 4%	206	550	34
PVC-Quill 6%	170	540	31
PVC-Quill 8%	187	529	32
PVC-Quill 10%	164	550	33

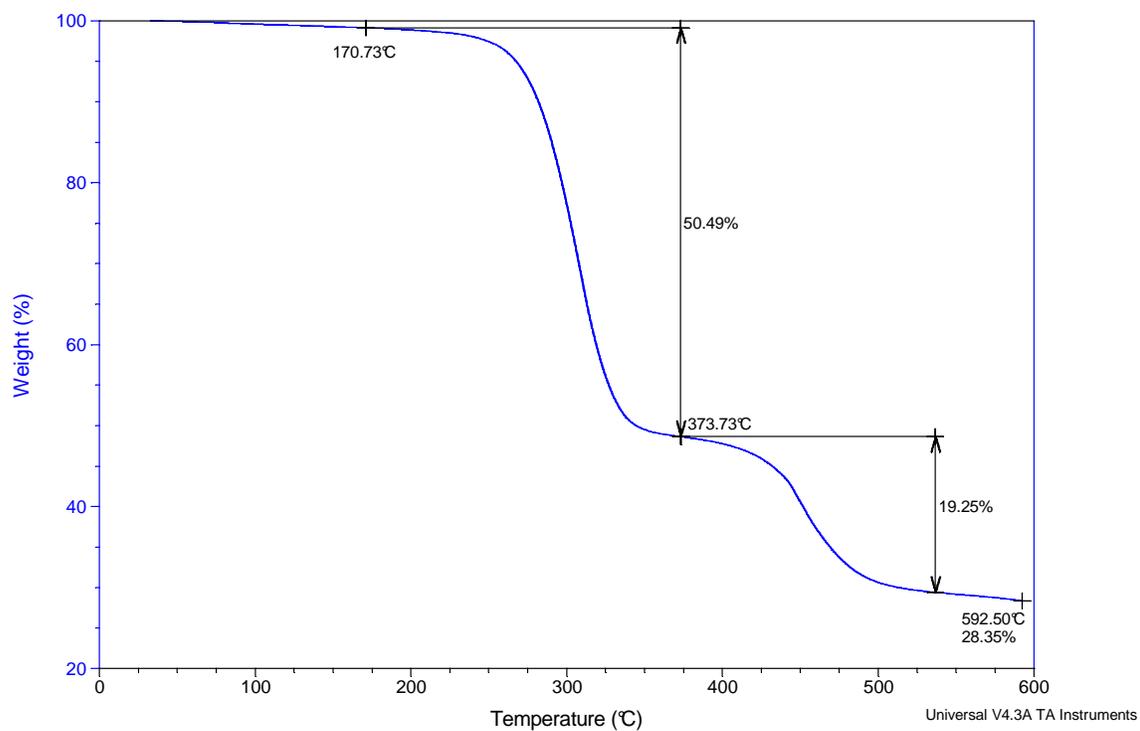


Figura 3.8 Curva de TGA para el PVC

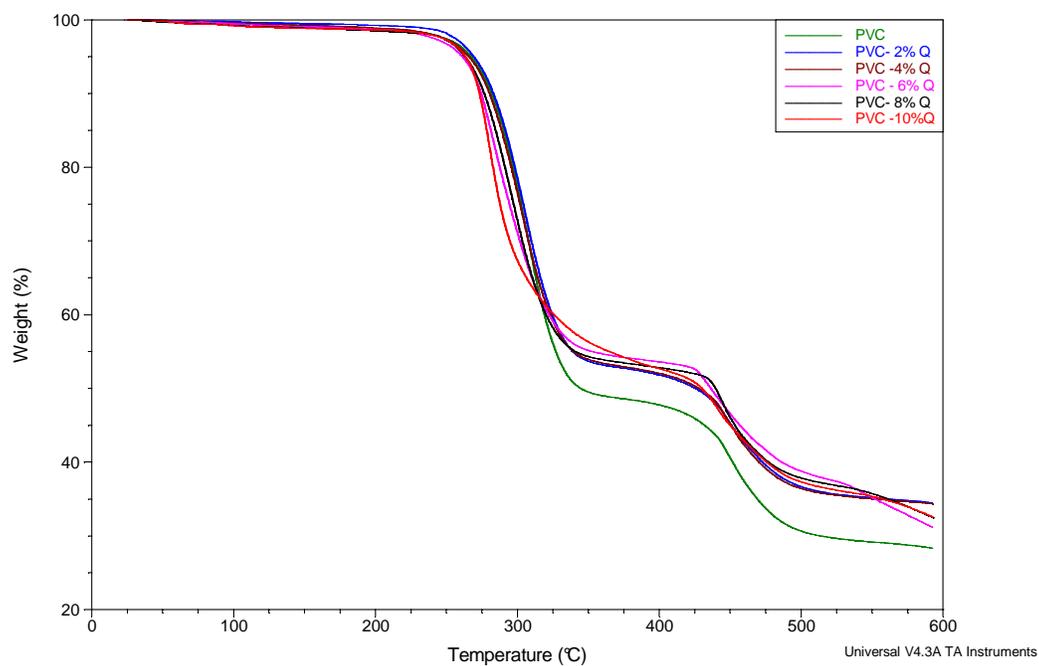


Figura 3.9 Curvas de TGA para el PVC y los composites con estearato de calcio.

En general la degradación de los compositos PVC-Quil con estearato de calcio comienza a una temperatura más alta que el PVC, excepto por la relación del 6% que se da a los 170°C, apenas 1°C menos que el PVC y el composito del 10% cuya temperatura inicial de degradación se da a los 164°C; a 320°C se observa una mejor estabilidad que la que presenta el PVC a esta temperatura. En cuanto a los compositos sin estearato, estos sí presentan un mejora en la estabilidad térmica y se comportan de la misma manera a 320°C tal y como lo hacen los materiales con estearato, aunque con porcentajes de pérdida más altos que sus homólogos con estearato. Estos resultados complementan los datos arrojados por DMA, en donde los compositos muestran una estabilidad térmica más alta en un rango entre 100 y 175°C, lo cual demuestra que existe una mejora en la estabilidad térmica al adicionar el quill al PVC. Los residuos al final de la prueba se incrementan conforme aumenta el contenido de quill en las muestras; debido a que, a más alta la relación PVC-Quill habrá una cantidad más grande de raquis, por lo que se reflejará en un mayor contenido de cenizas al final.

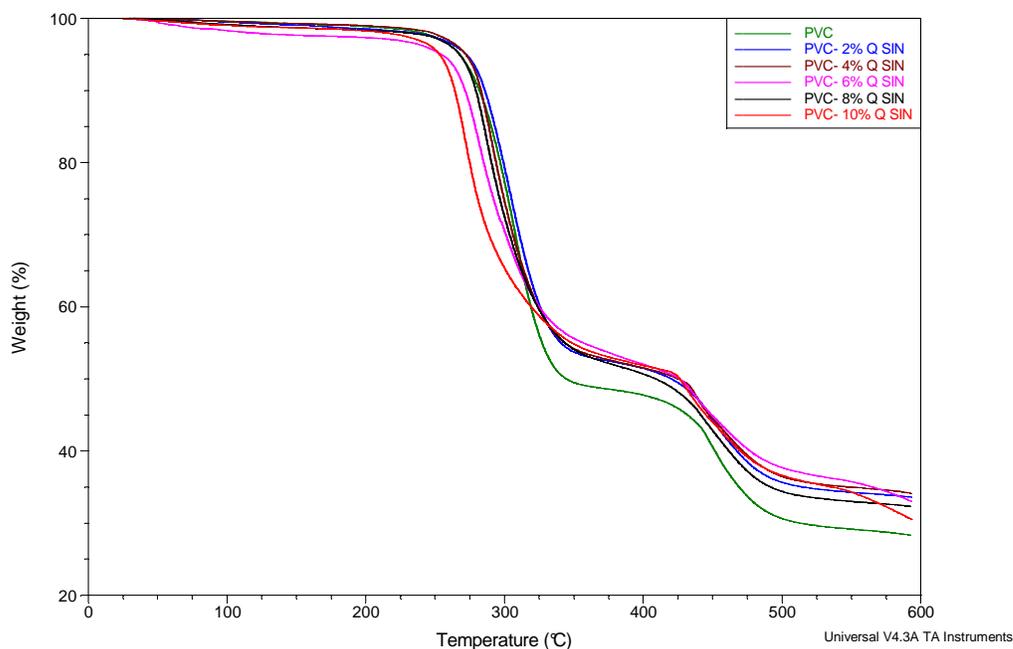


Figura 3.10 Curvas de TGA para el PVC y los compositos sin estearato de calcio.

3.4 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

En la Tabla 3.5 se encuentran los datos de Tg para el PVC y los composites. Cuando los composites exhiben una Tg cercana a la del PVC puede hablarse de que existen dos fases en el material compuesto. Esto es una prueba directa de la inmiscibilidad entre el polímero y el reforzante. [Ge y Col., 2004]

En la figura 3.12 la Tg del PVC resulta en 79°C. De los datos de Tg obtenidos de los materiales sin compatibilizante, se puede reconocer el hecho de que los valores permanecen prácticamente iguales a los del PVC con apenas una diferencia en $\pm 3^\circ\text{C}$, con excepción de la relación de 10% (Figura 3.14) en donde la diferencia se observa en 12°C, esto se debe a que la cantidad de raquis presente en esta muestra está impidiendo el movimiento de las cadenas del polímero, puesto que el módulo de almacenamiento, detectado en el DMA, resultó ser bajo, lo que indica que existe una rigidez que impide el almacenamiento de energía y que hace que el material tenga un comportamiento más elástico. Por otro lado, como ya se mencionó anteriormente, una Tg igual o muy cercana a la de la matriz, indica una interacción pobre por parte de la matriz y el reforzante. Las temperaturas de transición vítrea para los composites que fueron compatibilizados con estearato (Figura 3.15), son similares a las del PVC, en la relación del 10% la diferencia es de 5°C por debajo de la Tg del policloruro de vinilo, la más grande para estos y en general los valores de Tg se encuentran por debajo de la temperatura de transición vítrea del PVC (excepto para el material que contiene el 6% de quill, cuya Tg coincide con la del PVC), lo cual indica una fragilización en la matriz polimérica. Estos datos corroboran los resultados obtenidos por DMA, en donde el módulo de almacenamiento a temperatura ambiente disminuye en comparación con el del PVC, lo que indica, además de incompatibilidad, una matriz frágil y una interfase débil. Las Tg's de los materiales compuestos obtenidas por DSC son muy cercanas a la Tg del PVC, esto coincide con los datos de Tg alcanzados por DMA, en donde se presenta el mismo fenómeno.

Tabla 3.5 Tg (°C) para el PVC y los compositos sin y con estearato de calcio.

	S/E (°C)	C/E (°C)
PVC	77	-----
2%	77	74
4%	77	75
6%	76	77
8%	80	76
10%	89	72

En el PVC y los compositos del 2, 4, y 6% sin estearato de calcio, en un rango de 240 a 270°C se observan dos picos atribuibles a alg uno de los aditivos del PVC. (Figuras 3.12 y 3.13), ya que en el DSC correspondiente al raquis, este permanece estable en este rango de temperaturas (Figura 3.11). En los compositos del 8 y 10% sin agente acoplante y en los materiales compuestos con estearato, este fenómeno no es apreciable, lo que demuestra que la presencia del quill a estas concentraciones y del estearato van desapareciendo este aditivo, es decir lo afecta a tal grado que no es apreciable en las gráficas de DSC.

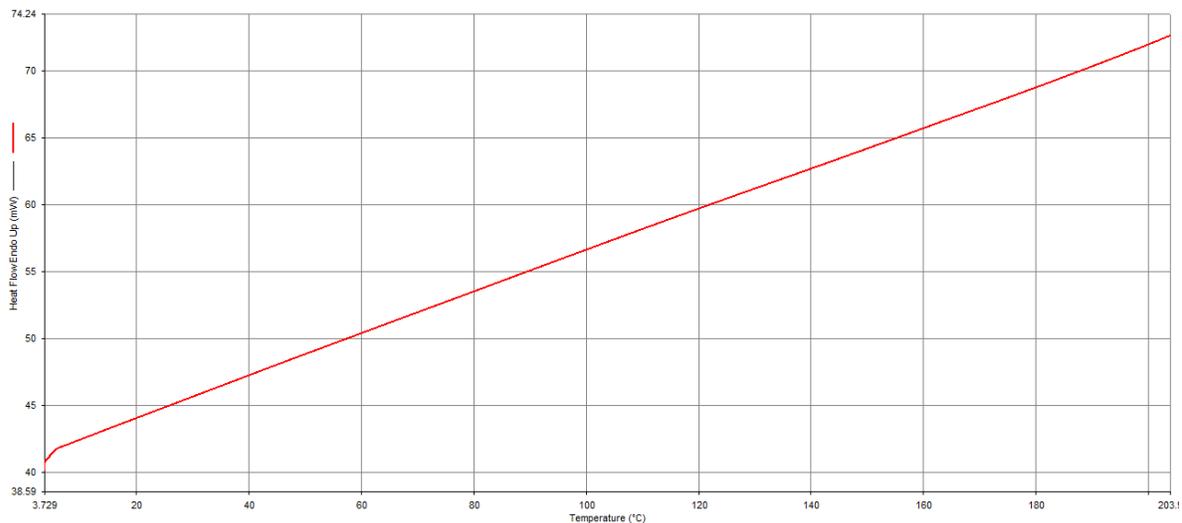


Figura 3.11 Termograma del Quill.

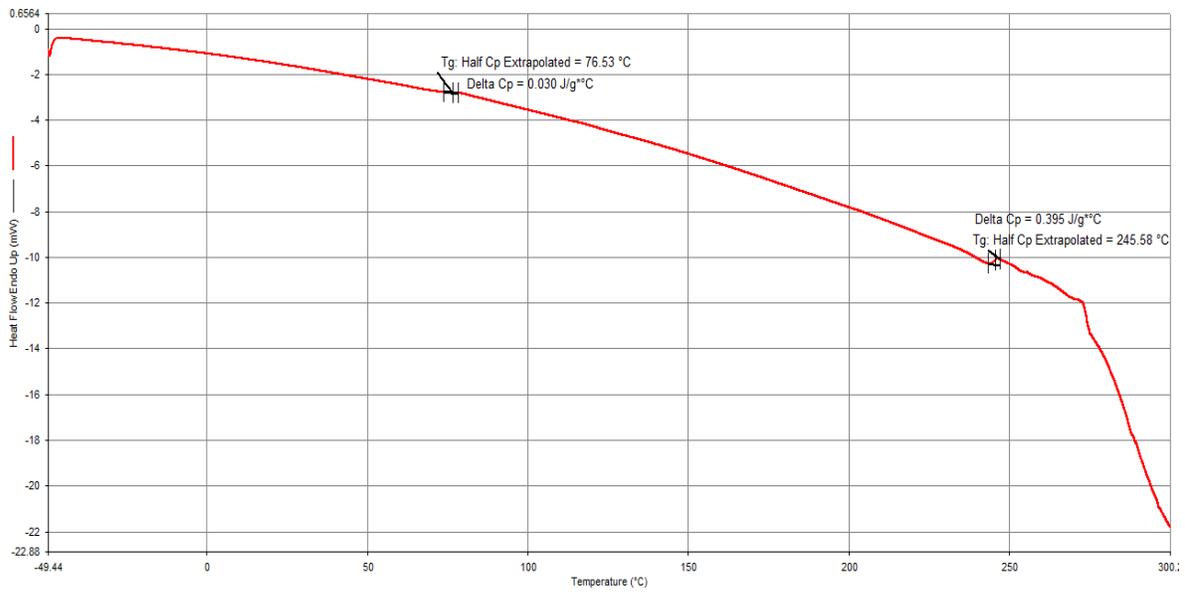


Figura 3.12 Termograma del PVC.

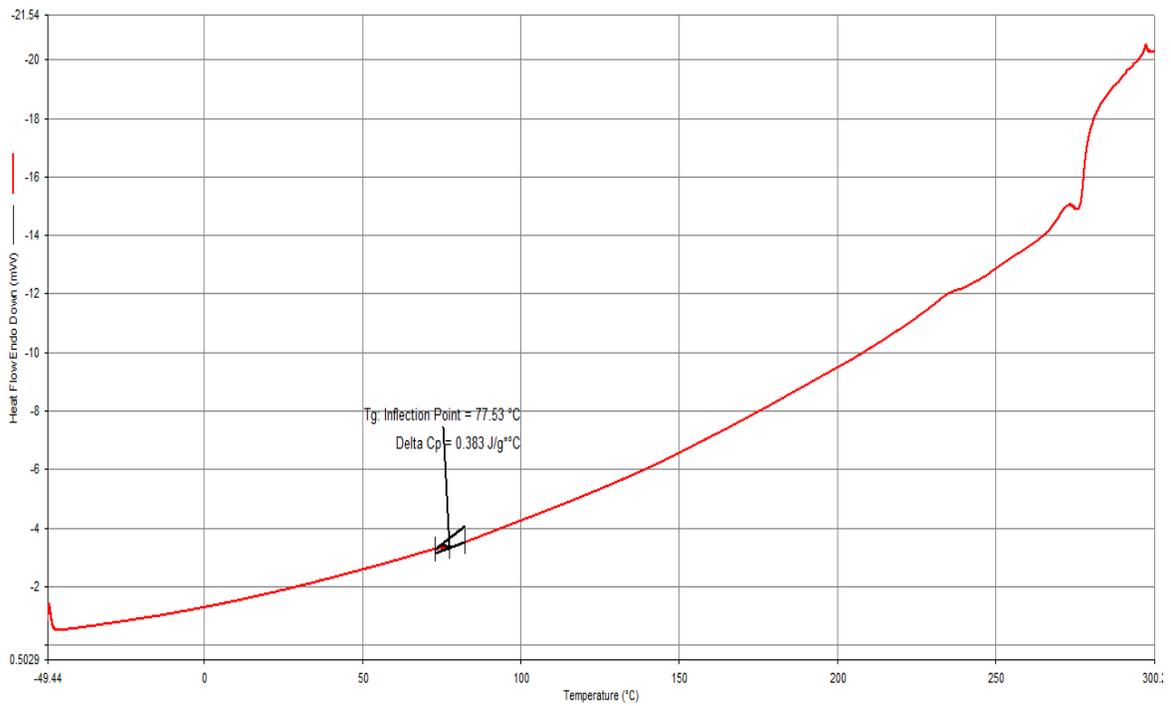


Figura 3.13 Termograma del PVC-Quill del 4% sin estearato de calcio.

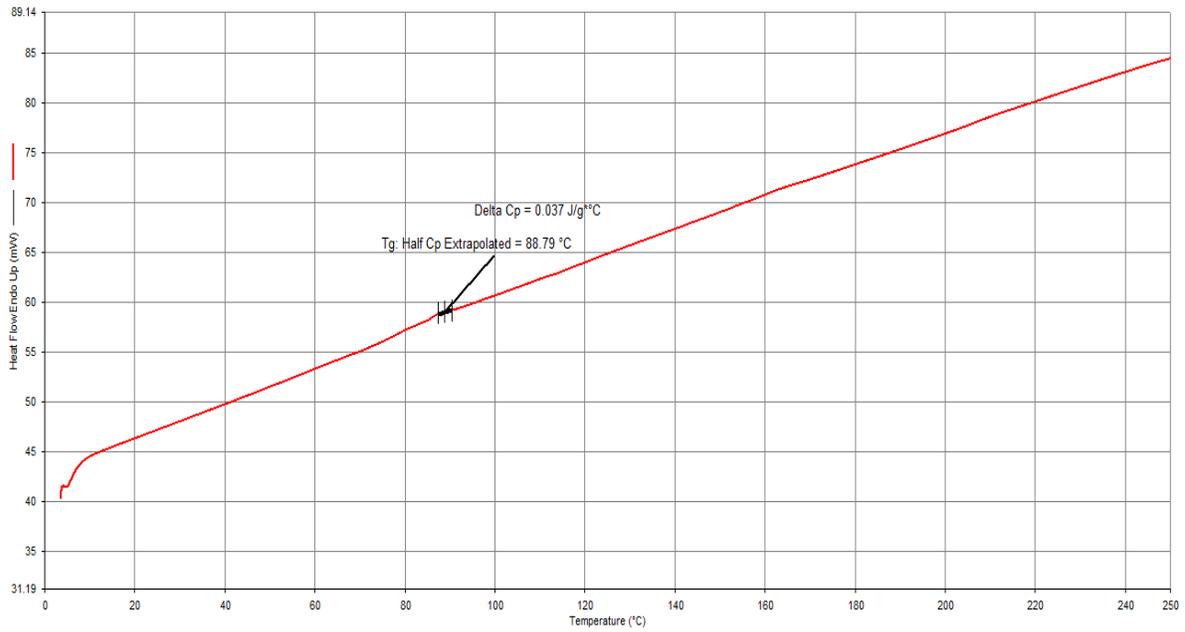


Figura 3.14 Termograma del PVC-Quill 10% sin estearato de calcio.

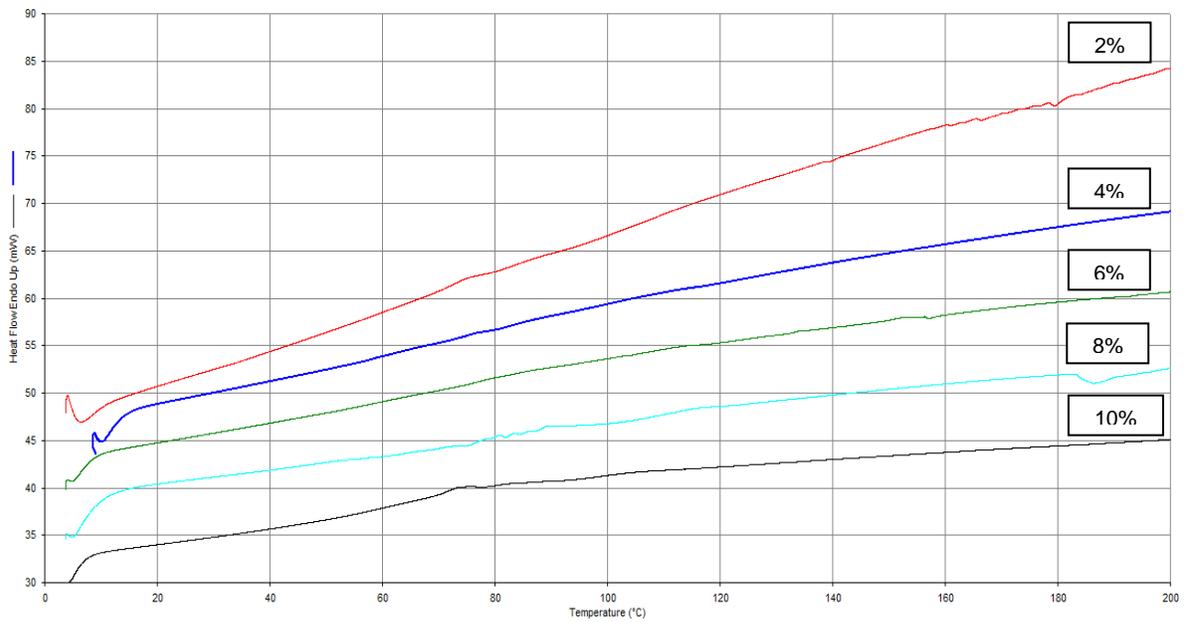


Figura 3.15 Termogramas PVC-Quill con estearato de calcio.

3.5 Microscopía electrónica de barrido

En la figura 3.16 correspondiente al PVC se observan los diversos aditivos en forma de gránulos o también como cristales presentes en todas las micrografías.

En general, en los materiales compuestos sin estearato de calcio, se destaca la presencia de capas o superficies que se van haciendo más pronunciadas y en mayor número a medida que la concentración de quill aumenta, esto es un indicio de que la adhesión interfacial es pobre [Zheng, 2006].

Se observa la formación de “hilos” a través de la superficie de la matriz, estos van disminuyendo en cantidad hasta que en el compuesto del 8% se aprecia uno solo, más grueso y con una forma serpenteante. En la relación del 10% estos hilos ya no se observan, este comportamiento se debe a que la matriz trata de incorporar las partículas de quill, pero existe un rechazo.

Es apreciable la formación de cavidades en todos los compositos sin estearato de calcio, estos huecos van aumentando en número, tamaño y profundidad conforme aumenta la concentración de quill en el material, es de esperarse que la matriz tienda a fragilizarse debido a esto y que las propiedades mecánicas resulten en valores más bajos que en el PVC. Se observa la acumulación de material debido a la pobre dispersión y distribución del quill y a la poca afinidad que la matriz de PVC tiene con el raquis.

Con la adición del estearato de calcio se obtuvieron compositos con superficies más uniformes, las cavidades, las capas y acumulamientos se ven disminuidos. El comportamiento de estas características es muy similar al de los materiales compuestos sin estearato: van aumentando conforme aumenta la cantidad de raquis presente en la muestra. Los hilos son más persistentes en estos materiales por lo que se puede decir que el estearato provoca un aumento en los mismos. Con la incorporación del agente acomplante la matriz trata de atraer las partículas de quill, de ahí que los hilos estén orientados hacia estas.

De acuerdo con Huda y Yang en el 2007 existen dos tipos de huecos o vacíos en los compositos los “outer voids” o vacíos exteriores y los “inner voids” o vacíos interiores. Los primeros se encuentran fuera del material de refuerzo y los segundos presentes en el refuerzo y son inherentes al mismo. Ellos encontraron que el quill contiene 35% de “inner voids” y que esta propiedad puede ser utilizada en la formación de materiales aislantes de sonido. El quill fue mezclado con PP y encontraron que el coeficiente de reducción de sonido “NRC” (por sus siglas en inglés) fue menor en un 71% en comparación con el composito hecho a base de PP y jute. Como se puede observar en las figuras 3.17 a la 3.21 existen vacíos o huecos presentes en mayor o menor cantidad en los compositos. El contenido de huecos en los compositos de PVC-Quill puede resultar en una gran ventaja si estos resultan adecuados para absorber sonido, el alcance de este proyecto no contempla este estudio, pero es una buena opción que debe ser considerada.

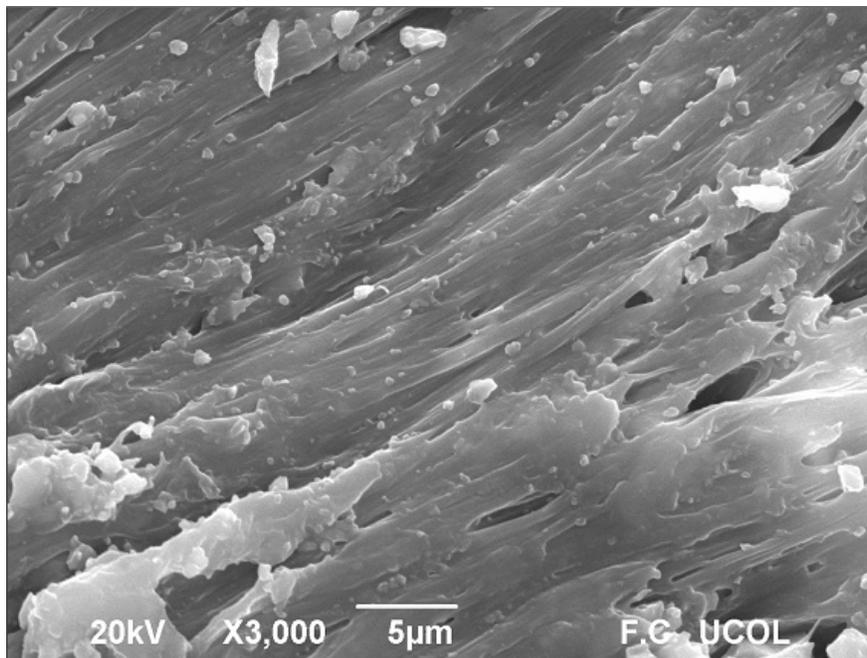


Figura 3.16 Micrografía obtenida por SEM para el PVC.

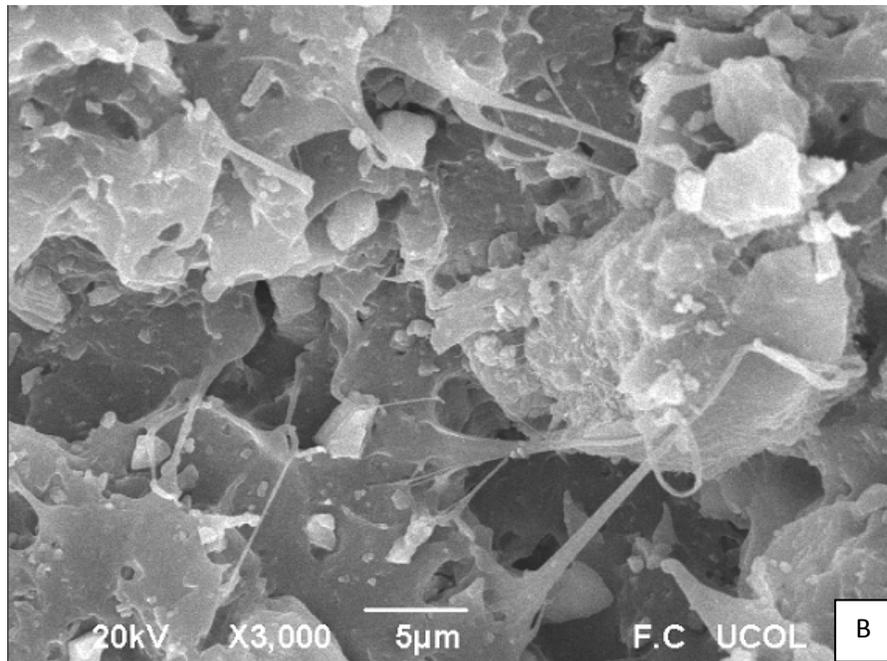
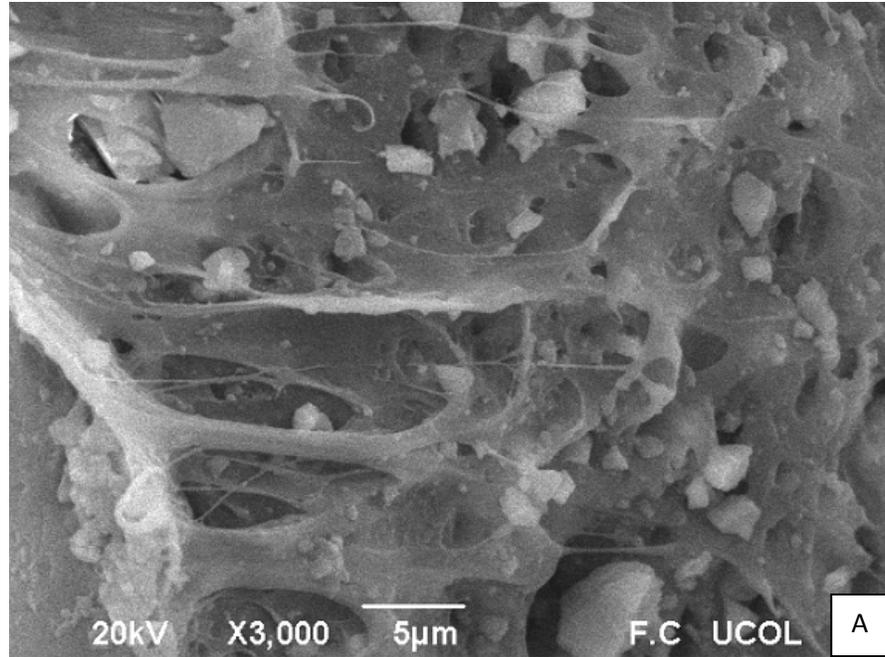


Figura 3.17 Micrográficas obtenidas por SEM; A. Composito del 2% sin estearato de calcio, B. Composito del 2% con estearato de calcio.

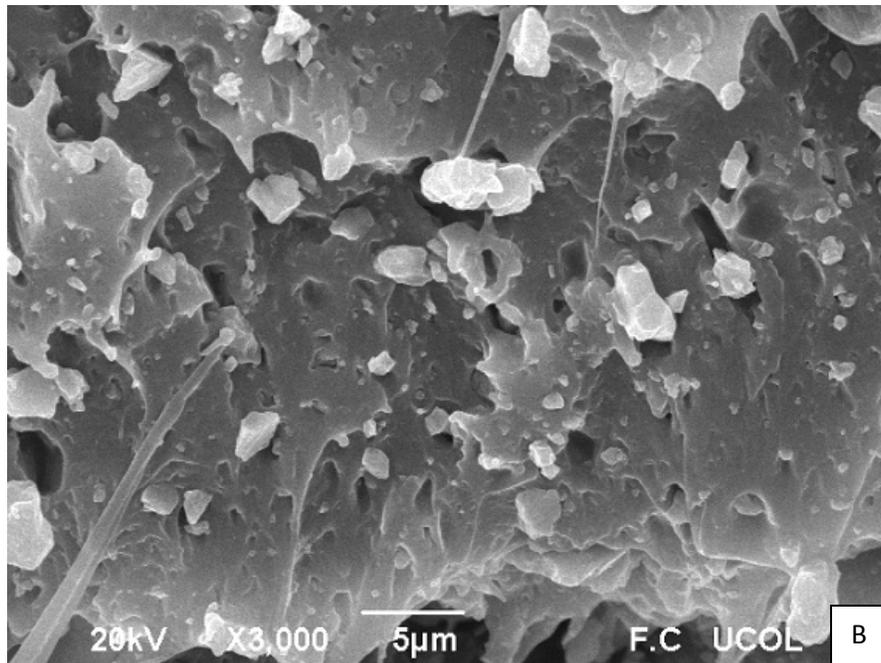
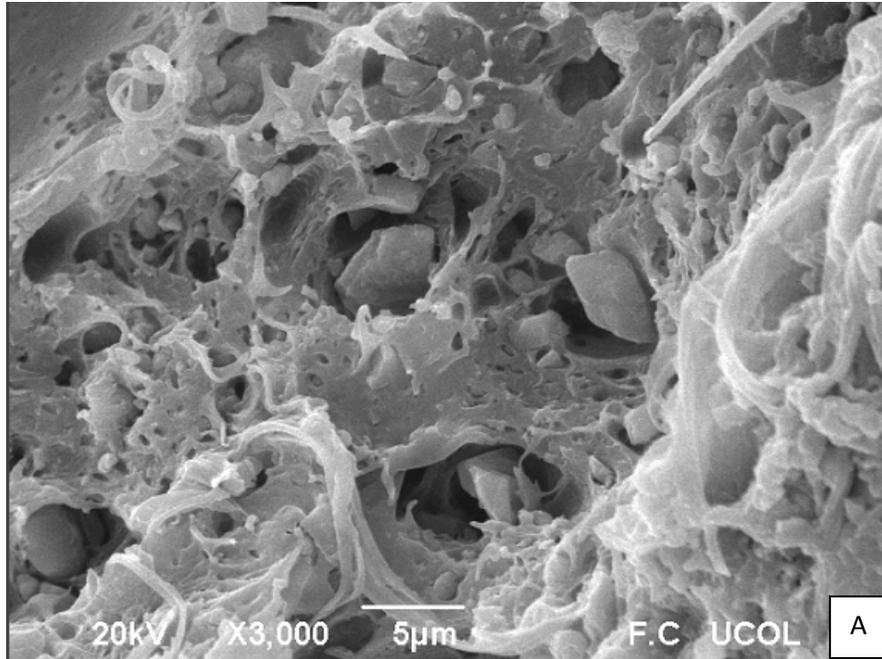


Figura 3.18 Micrográficas obtenidas por SEM; A. Composito del 4% sin estearato de calcio, B. Composito del 4% con estearato de calcio.

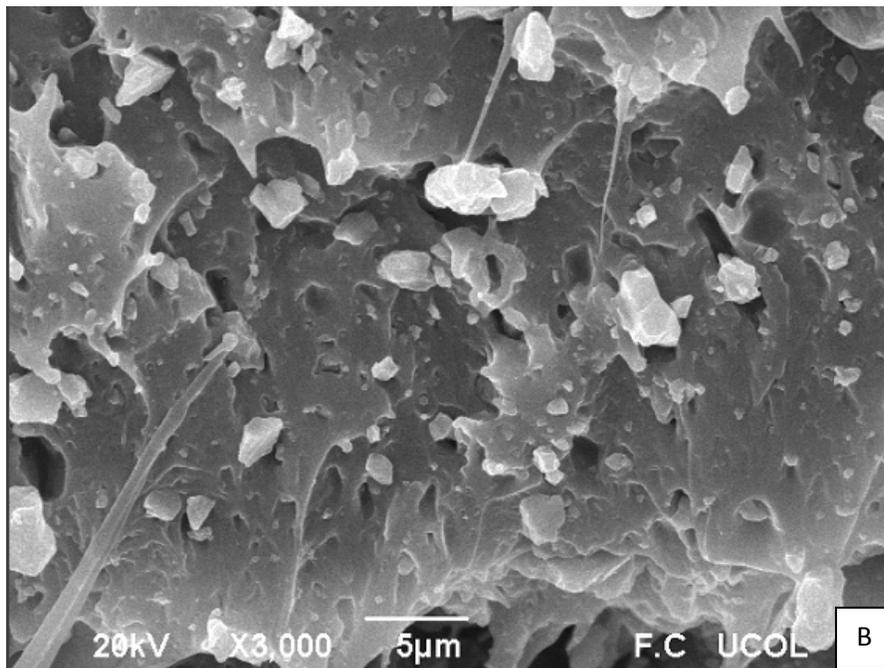
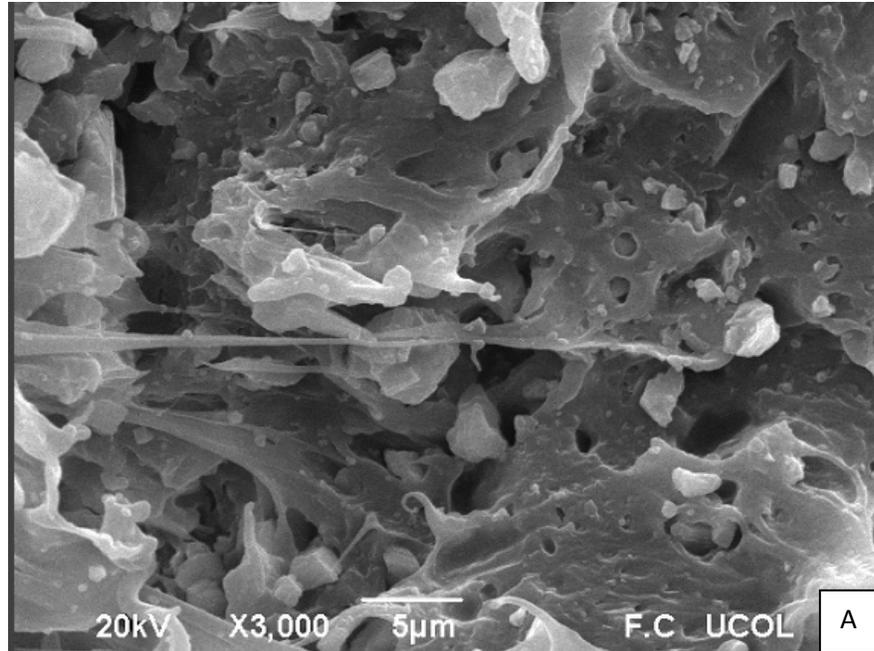


Figura 3.19 Micrográficas obtenidas por SEM; A. Composito del 6% sin estearato de calcio, B. Composito del 6% con estearato de calcio.

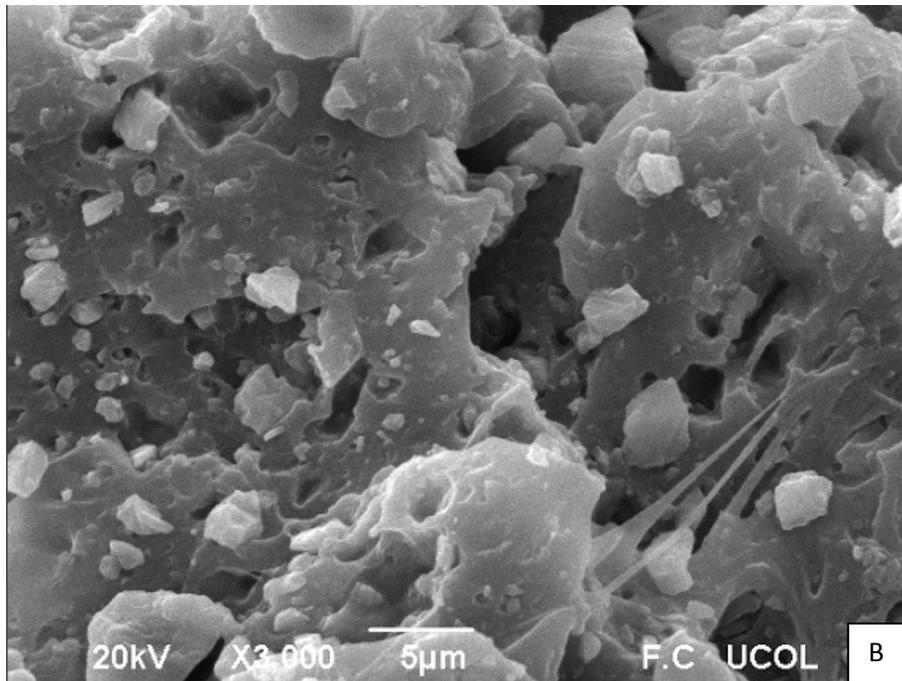
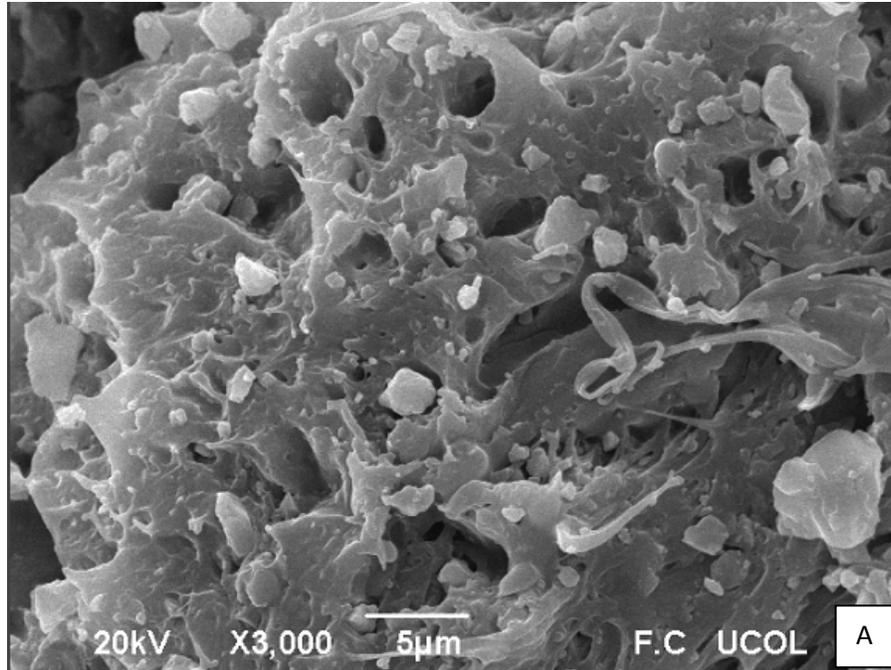


Figura 3.20 Micrográficas obtenidas por SEM; A. Composite del 8% sin estearato de calcio, B. Composite del 8% con estearato de calcio.

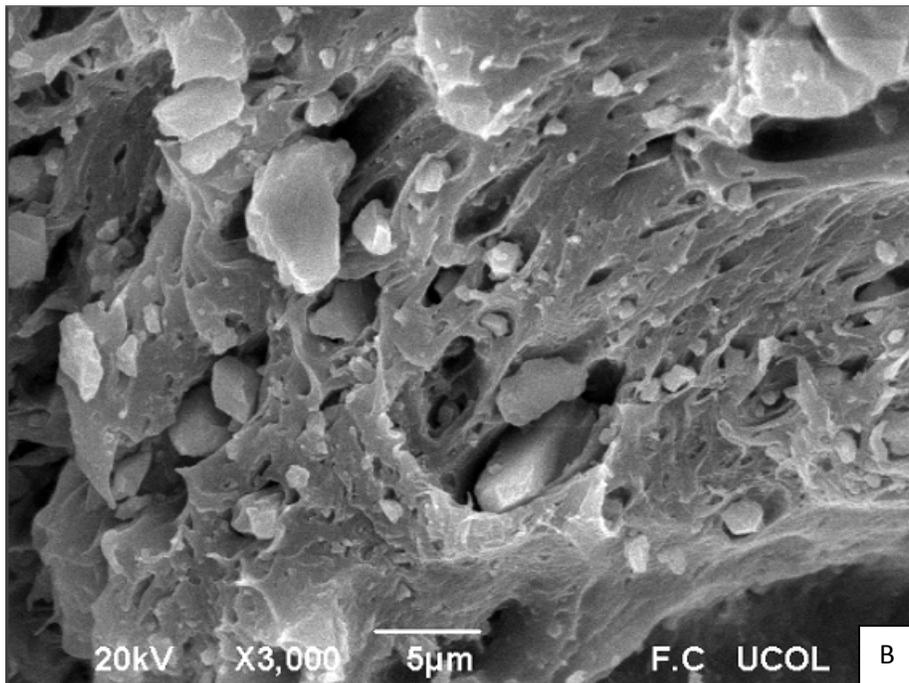
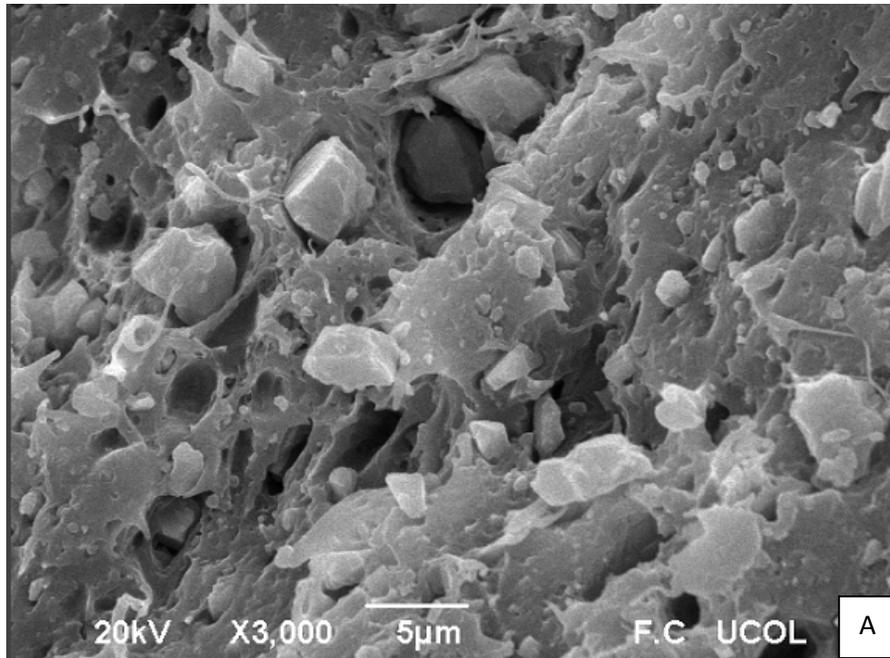


Figura 3.21 Micrografías obtenidas por SEM; A. Composite del 10% sin estearato de calcio, B. Composite del 10% con estearato de calcio.

3.6 ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI)

Varughese y col. en 1987, emplearon el MFI para entender el comportamiento de mezclas de PVC y hule epoxidado, encontraron que la adición del hule epoxidado a la mezcla aumenta el MFI, la viscosidad en estado fundido del PVC disminuye y que la viscosidad de la mezcla depende de las proporciones de la mezcla. En la Tabla 3.6 se muestran los valores de índice de fluidez medido en grs/10min para el PVC extruido y las relaciones Quill-PVC estudiadas con y sin estearato de calcio. De acuerdo a los resultados obtenidos es posible observar que el índice de fluidez es mayor para los compositos con estearato de calcio, excepto por la relación del 10% que queda 6.68 unidades abajo del valor del PVC; la incorporación del estearato de calcio a los compositos mejoró la procesabilidad de los mismos; sin embargo no se logró la dispersión de las partículas de manera adecuada, las partículas de quill tienden a agruparse y formar acumulaciones, como ya se observó en las micrografías por SEM. Entre más alto sea el MFI de un material será más fácilmente procesable y puede usarse un método más sencillo, como la inyección por ejemplo, para procesar ese material. Se realizaron algunas pruebas con una inyectora proporcionada por el ITESM, pero los materiales presentaron dificultades al pasar por la misma, el MFI del PVC indica que debe ser procesado por extrusión pero con la adición del acomplante se esperaba que se pudiese usar la inyección para procesar los compositos y lograr una mayor uniformidad.

Tabla 3.6 Resultados del MFI para el PVC y los compositos.

Composición	MFI (grs/10min)					
	0	2	4	6	8	10
Sin estearato de calcio	20.79	29.44	10.85	22.43	15.48	11.81
Con estearato de calcio	-----	35.46	32.18	29.84	29.82	14.11

CONCLUSIONES

Debido al carácter hidrofílico de la queratina, donde un 40% de los grupos que la constituyen son polares, se esperaba que el PVC y ésta resultaran compatibles; sin embargo, de acuerdo a los datos arrojados por DMA y SEM se demuestra que la interfase entre estos dos materiales es débil e incluso en algunos casos la matriz se fragiliza, por lo que las propiedades mecánicas resultarán en valores bajos.

Fue necesaria la adición de estearato de calcio para mejorar la procesabilidad de los materiales, principalmente, las relaciones del 8 y 10%w que presentaron la mayor dificultad, mejoraron en este aspecto; fluyendo de manera más fácil dentro del extrusor, este hecho se demuestra con los resultados arrojados por MFI en donde el índice de fluidez aumentó en todas las relaciones excepto la del 10%.

Cuando se añadió el agente de acoplamiento, se esperaba que la compatibilidad mejorara en todos los compositos; ya que una mejor procesabilidad propicia un mezclado más uniforme y una mejor distribución de materiales; sin embargo, los estudios arrojan lo contrario a condiciones ambientales normales.

A temperatura ambiente los compositos presentan un módulo de almacenamiento más bajo en comparación con el PVC, es decir el material se comporta más elásticamente, pero a temperaturas más altas, alrededor de los 100 °C, este comportamiento cambia, mostrando que en este punto los compositos del 4 y 6%w pueden absorber o almacenar más energía, incluso sin la necesidad de añadir un compatibilizante.

La cantidad de Quill es un factor determinante en cuanto a la procesabilidad, ya que, a cantidades por encima del 6%, la procesabilidad resulta más difícil; provocando una saturación tal que el material se acumula a la salida del extrusor. Por lo que a concentraciones superiores al 6% la matriz presenta una sobresaturación del refuerzo y que no es procesable por medio de extrusión.

En cuanto a la estabilidad térmica, los composites del 2 y 4% con estearato de calcio, presentan una mejora al alcanzar una temperatura de degradación más elevada; todos los materiales sin estearato alcanzan temperaturas iniciales de descomposición más altas que el PVC, por lo que en estos materiales se puede hablar de una mejora en la estabilidad térmica. También, a 320 °C, los composites, en ambos casos, con y sin estearato de calcio, presentan una estabilidad térmica no observada en el PVC.

La presencia del cloro en el PVC le aporta un carácter polar al mismo, la queratina es mayormente apolar, por lo que la porción de la molécula que es polar no alcanza a interactuar con el PVC, esto debido al tamaño del átomo cloro que posiblemente deje muy poco espacio para que algún grupo pudiese formar un enlace químico o establecer una unión electrostática.

El PVC empleado en este proyecto es compuesto, lo que indica que contiene una cantidad considerable de aditivos, estos aditivos pueden causar algún tipo de interferencia entre la matriz y el refuerzo.

El Quill de pluma de pollo ha demostrado ser un elemento cuyas propiedades le permiten ser empleado como material reforzante, tal y como se demostró al mezclarlo con polipropileno, en donde con apenas un 5%, los composites, alcanzan un incremento del 50% en el módulo de almacenamiento y en donde se observa, a través del estudio en SEM, una buena interfase entre la matriz y el raquis. Si las propiedades mecánicas no se ven disminuidas, el quill también puede ser empelado como relleno, ya que por el hecho de ser un material de desecho aporta un beneficio económico al reducir costos.

Aún cuando en este proyecto no se obtuvieron resultados esperados, es importante recalcar el hecho de que algunos de los materiales presenten una mayor estabilidad térmica y módulos de almacenamiento más altos a temperaturas elevadas, lo cual indica aplicaciones en otros ambientes a los que el PVC no suele estar sometido, por ejemplo; en partes para automóviles o

maquinaria donde no haya rozamiento o fricción. Además de que el Quill de la pluma de pollo, y en concreto la queratina; cuyas aplicaciones hasta ahora son limitadas, tiene un potencial prometedor en el campo de estudio de los materiales compuestos.

RECOMENDACIONES

Es muy probable que la compatibilidad entre la matriz y el quill resulte mejor con polímeros no polares como el polietileno, el polipropileno o el polibutadieno, por lo que la incorporación del raquis a estas matrices puede ser un buen objeto de estudio.

El cañón, las barbas o incluso la pluma de pollo completa, puede ser empleada reduciendo el tamaño de partícula, o dándole un tratamiento previo como el reportado por Barone y col en el 2005., usando glicerol, agua desionizada y sulfito de sodio, en donde los puentes de disulfuro, responsables de la rigidez en la pluma de pollo, se rompen, esto puede traer como consecuencia que se pierda rigidez pero se puede ganar elasticidad. Además, como ya se mencionó, el enlace S-S se descompone a alrededor de 230°C, esto es visible en los termogramas de TGA donde algunos compositos muestran una temperatura inicial de degradación menor a la del PVC, si este enlace se rompe previamente no interferirá en el análisis y la temperatura inicial de degradación aumentará. Barone y col. (2005), también encontraron que al romperse los puentes de disulfuro la viscosidad en la queratina baja, dando oportunidad a la cadena de queratina de “reareglarse” y cristalizarse tras la oxidación, resultando en un incremento en la cristalización.

Puede emplearse un método diferente de procesamiento, por ejemplo, por compresión, y también pueden hacerse pruebas con otros tipos de PVC, por ejemplo PVC flexible.

Las cantidades de raquis que pueden ser empleadas en la elaboración de compositos rondan el 6%w, sin pasar del 7%w. A concentraciones más altas la matriz se satura y el procesamiento también resulta más complicado.

Los compositos elaborados en este proyecto pueden ser sometidos a pruebas de NRC para averiguar si pueden ser empleados como materiales aislantes de sonido.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ashby Michael F., Jones David R. “Materiales para ingeniería 2, Introducción a la Microestructura, el Procesamiento y el Diseño” Ed. Reverté, páginas 323-338. 2009.
- Barone R. J. “Polyethylene/keratin fiber composites with varying polyethylene crystallinity”, “Applied Science and Manufacturing”, Volumen 36, páginas 1518-1524. 2005.
- Barone Rustin J., Arikam Osman, “Composting and Biodegradation of Thermally Processed Feather Keratin Polymer”, “Science Direct” Ed. Elsevier, Volumen 92, 2007.
- Barone J, Schmidt W, Liebner C. “Compounding and molding of polyethylene composites reinforced with keratin feather fiber”, “Composites Science and Technology”. Volumen 65, páginas 683–692, 2005.
- Besednjak Dietrich Alejandro. “Materiales Compuestos: Procesos de Fabricación de Embarcaciones” Edicions UPC, página 15, 19-22, 2005.
- Blanco V. Rafael. “Diplomado en Plásticos, modulo 4, Policloruro de Vinilo”, páginas 1-38, 1999.
- Bullions T, Gillespie R, Price-O Brien J, Loos A. “The effect of maleic anhydride modified polypropylene on the mechanical properties of feather fiber, kraft pulp, polypropylene composites”, “Journal of Applied Polymer Science”. Volumen 92, páginas 3771–3783, 2004.

- Callister William D. Jr, "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales", Ed. Reverté, páginas. 3-6, 532-558, 1998.
- Callister William D. Jr. "Materials Science and Engineering, An introduction", Ed Wiley., 7a Edición, páginas 578-605, 2007.
- Campbell F. C. "Estructural Composites Materials", Ed. ASM International, página 31, 2010.
- Cervantes Edgar, "Preparación de compositos a partir de poliolefinas recicladas (polipropileno) y raquis obtenido a partir de pluma de pollo". Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, DEPI-ITCM, 2010.
- Chartoff Richard P., Menczel Joseph D., Dillman Steven H., "Dynamic Mechanical Analysis (DMA)", En: Thermal Analysis of Polymers – Fundamental and Applications, Ed. Wiley, 1a Edición, página. 387, 2009.
- Derek Hull. "Materiales Compuestos" Ed. Reverté, páginas 39-42, 1987.
- Dweib M, Hu B, O'Donnell A, Shenton H, Wool R. "All natural composite sandwich beams for structural applications", "Composite Structure". Volumen 63, páginas 147-157, 2004.
- Ebewele Robert O. Polymer Science and Technology. CRC Press. 2000. Capítulo 15, páginas 14, 15.
- Ge, X. C., Li X. H. , Meng Y. Z., "Tensile Properties, Morphology, and Thermal Behavior of PVC Composites Containing Pine Flour and Bamboo Flour", Wiley InterScience, páginas 1804-1811, 2004.

- Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology". Ed John Wiley & Sons, Inc. Vol. 15, páginas 2- 5, 2007.
- Joy D. C., "Scanning Electron Microscopy", En: Electron Microscopy – Principles and Fundamentals, Ed. Wiley-VCH, 1ª Edición, páginas. 305-306, 1997.
- Long Yuab, Katherine Deana, Lin Lib. "Polymer blends and composites from renewable resources", "Progress in Polymer Science". Volumen 31, páginas 576-602, 2006.
- López del Ángel Diego A. "Caracterización mediante Análisis Dinámico Mecánico de materiales compositos a partir de pluma de pollo y polímeros sintéticos" Tesis para obtener el grado de Ingeniero Químico, ITCM, 2011.
- Martínez Hernández A.L., Velasco Santos C., Icaza M. de, Castaño V.M., "Microstructural characterisation of keratin fibres from chicken feathers, International Journal Environment and Pollution, Ed. Inderscience Enterprises Ltd., Vol. 23, páginas. 162-178, 2005.
- Menczel Joseph D., Judovits Lawrenec, Prime Bruce R., Bair Harvey E., Reading Mike, Swier Steven, "Differential Scanning Calorimetry (DSC)", En: Thermal Analysis of Polymers – Fundamental and Applications, Ed. Wiley, 1a Edición, páginas 7-8, 2009.
- Paris Carballo F. Cañas Delgado J. Marin Vallejo J. C. "Introducción al Análisis y Diseño de Materiales Compuestos". Ed. GERM, página 11, 2006.

- Prime Bruce R., Bair Harvey E., Vyazovkin Sergey, Gallagher Patrick K., Riga Alan, “Termogravimetric Analysis (TGA)”, En: Thermal Analysis of Polymers – Fundamental and Applications, 1a Edición, página 241, 2009.
- Saln Ballesteros M. N. “Tecnología de Proceso y Transformación de Materiales”, Edicions UPC, página 150, 2005.
- Sawyer Linda C., Grubb David T., Meyers Gregory F., “Polymer Microscopy”, Ed.Springer, 3a Edición, páginas 35-36, 2008.
- Shah Huda, Yiqi Yang. “Composites from ground chicken quill and polypropylene”, “Composites Science and Technology”, volumen 68, páginas 790–798, 2008.
- Seymour Raimond B. “Química de los Polímeros” Ed. Reverté, páginas 443-449, 464, 1995.
- Stevens Malcom P. “Polymer Chemistry, an Introduction”. Oxford University Press, Inc. Páginas 105, 168. 1999.
- Tsai Stephen W. Miravete Antonio. “Diseño y Análisis de Materiales Compuestos”, Ed. Reverté. páginas 1-2, 1988.
- Varughese K. T., De P. P., Nando G. B., De S. K., “Melt flow behavior of blends from poly(vinyl chloride) and epoxidized natural rubber”, “Journal of Vinyl Technology”, Vol. 9, Páginas 161-167, 1987.
- Wiraman R., Sapuan S. M., Robiah Y., Khalina A., “Elastic and viscoelastic properties of sugarcane bagasse-filled poly(vinyl chloride) composites”, Ed. Springer. Volumen 103, páginas 1047-1053, 2010.

- Wool Richard P., Sun Xiuzhi Susan, “Bio-Based Polymers and Composites”, Ed. Elsevier Academic Press, 1a Edición, páginas 411, 414, 422-423, 437-438, 2005.
- <http://www.economia.unam.mx/publicaciones/econinforma/pdfs/359/07jaime.pdf>
- <http://es.wikipedia.org/wiki/Composite>
- <http://es.wikipedia.org/wiki/Pluma>
- <http://es.wikipedia.org/wiki/PVC>
- <http://es.wikipedia.org/wiki/Queratina>