

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES REFORZADOS DE POLIETILENO Y FIBRAS DE CARBONO POR TERMOCOMPRESIÓN

**Zenen Zepeda Rodríguez^{1*}, Angelina Martín del Campo¹, Rubén González Núñez¹,
Milton Oswaldo Vázquez Lepe², Pedro Ortega Gudiño¹, Martín Rigoberto Arellano Martínez¹**

1) Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara. Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421 Guadalajara, Jalisco 44430, México. Correo electrónico: zenen.zepeda@academicos.udg.mx
2) Departamento de Ingeniería de Proyectos, Universidad de Guadalajara. J. Gpe. Zuno 48 Guadalajara, Jalisco 45101, México.

Recibido: Julio 2019; Aceptado: Agosto 2019

RESUMEN

Materiales reforzados de polietileno lineal de media densidad (PELMD) y fibras de carbono (FC) fueron preparados por moldeo por termocompresión a diferentes concentraciones de FC (0, 5, 10, 15, y 20%). Los componentes se mezclaron primeramente en una licuadora industrial para dispersar la fibra antes del moldeo. Las propiedades mecánicas de los composites se evaluaron mediante ensayos de tensión, flexión e impacto. El análisis térmico se realizó con un calorimetría diferencial de barrido (DSC) y mediante análisis termogravimétrico (TGA). La estructura de las FC y la dispersión de éstas en el PELMD se observaron por microscopia electrónica de barrido (SEM). En general las propiedades mecánicas de los materiales reforzados se incrementaron con la adición de fibras de carbono. Para los módulos de tensión y flexión ocurrió un incremento de 250 y 58%, respectivamente. Mientras que para los esfuerzos a la tensión y flexión el aumento fue de 26 y 9% respectivamente. Las propiedades térmicas del polietileno también se vieron beneficiadas por la adición de fibras de carbono, ya que se retardo la degradación térmica del polietileno en 42°C y la cristalinidad de este se incrementó en un 15%.

Palabras clave. Fibras de carbono, materiales compuestos, propiedades mecánicas, propiedades térmicas.

ABSTRACT

Composites of medium density polyethylene (PELMD) and carbon fibers (FC) were prepared by thermal compression process. A dry-blending process was used to mix FC on PELMD at different FC contents (0, 5, 10, 15, and 20 wt %) to increase the mechanical and thermal properties of polyethylene. FC structures and the dispersion in the PELMD were observed by scanning electron microscopy (SEM), the mechanical properties of the composites were analyzed by tensile, flexure and impact resistance test, meanwhile the thermal properties and behavior by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). In general, the mechanical properties of composites were increased by the addition of FC. The tensile and flexure modulus were increased by 250 and 58% respectively. For the tensile and flexure strength the increase was 26 and 9%, respectively. The thermal properties of polyethylene were also benefited by the addition of carbon fibers, as the thermal degradation of polyethylene is delayed by 42°C and the crystallinity was increased by 15%.

Key words: Carbon fibers, composites, mechanical properties, thermal properties

INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos poliméricos han sido materiales de elección para diversas aplicaciones industriales y comerciales debido a su fácil fabricación, alta resistencia química, alta dureza y bajo peso comparado con los metales, cerámicos y otros materiales reforzados [1]. Su fabricación es más económica que los que contienen cerámicos y metales como matriz, debido a que los polímeros pueden ser procesados a menores temperaturas. En los materiales compuestos o composites, la matriz es la fase principal, la cual es la más dúctil y la fase dispersa es la fibra de

carbono que actúa como refuerzo. Estos son usualmente más resistentes que la matriz polimérica dando como resultado que su adición incrementa las propiedades mecánicas y térmicas del material final [2].

Dentro de los composites existen aquellos que están reforzados con fibras, las cuales exhiben altos esfuerzos y módulos de tensión y flexión. Las fibras pueden estar unidas a la matriz, de tal modo que crean una interfase que transfiere las propiedades del refuerzo a la matriz polimérica.

El polietileno (PE) es un polímero termoplástico que consiste en largas cadenas de monómero de etileno. Es el plástico más usado mundialmente, los productos realizados a partir de este varían desde empaques para alimentos, bolsas para compras hasta botes para detergentes y tanques para combustibles [3]. Debido a sus propiedades térmicas y mecánicas limitadas es necesario proponer alternativas para incrementarlas, como lo es la adición de un agente de reforzamiento como las fibras de carbono.

Las fibras de carbono han sido ampliamente utilizadas como materiales para el reforzamiento de matrices poliméricas durante mucho tiempo, debido a sus altas propiedades térmicas, eléctricas, mecánicas, etc. Los materiales compuestos fabricados con ellas se han utilizado en diversas aplicaciones, principalmente en la industria mecánica eléctrica, automotriz, marina, militar y de la construcción [2].

El uso de fibras de carbono como refuerzo en polímeros ofrece importantes ventajas en comparación con otros refuerzos; por ejemplo, pueden proveer simultáneamente conductividad eléctrica y reforzamiento mecánico a los materiales empleados como matriz polimérica. Su relación longitud-diámetro es extremadamente alta permitiendo un aumento en las propiedades del material sin sacrificar otras propiedades del polímero tales como; su baja reactividad química, flexibilidad, resistencia a la corrosión, etc. [4] Otro punto para considerar su uso es el bajo costo económico en comparación con otras partículas de carbono como los nanotubos de carbono y grafeno [5].

Se ha demostrado que los compuestos de PE/FC tienen propiedades superiores a las del polietileno puro, ya que las FC actúan como refuerzo térmico y mecánico [6,7], algunas de sus aplicaciones son la creación de piezas automotrices [8], piezas ortopédicas [9], turbinas de aire, celdas de combustible, materiales antiestáticos y aislantes de radiaciones electromagnéticas [10], así como usos en la industria automotriz, marina y aeroespacial.

Por lo que el objetivo de este trabajo es estudiar la modificación de las propiedades mecánicas

y térmicas del polietileno por la adición de fibras de carbono, determinar el efecto de la cantidad de fibras añadidas en las propiedades mecánicas (tensión, flexión e impacto), así como en propiedades térmicas (degradación térmica y grado de cristalinidad).

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales. Se utilizó polietileno lineal de media densidad (PELMD) en polvo RO 93650 suministrado por *Polímeros Nacionales* (México). Este polímero tiene un índice de fluidez de 5,0 g/10 min (2,16 kg/190°C), una densidad de 0,936 g/cm³ y una distribución de tamaño de partícula entre 150 y 450 µm. Las fibras de carbono (*ZOLTEK-PX35*) fueron suministradas por *Zoltek*, las cuales tienen un diámetro promedio de 7,5 µm, un contenido de carbón del 95% y una densidad de 1,81 g/cm³.

Preparación de mezclas. Los filamentos de FC se cortaron en un molino de cuchillas, del cual se obtuvo una distribución de longitudes de 500 ± 100 µm. Una vez acondicionadas las FC se procedió a realizar un proceso de mezclado en seco con el PELMD, se utilizaron concentraciones de 0, 5, 10, 15, y 20% en peso de FC. El proceso de mezclado se llevo a cabo en una licuadora industrial *Torrey* (México) modelo LP12. Se utilizaron tres ciclos de mezclado de dos minutos cada uno.

Fabricación de compuestos. Los compuestos se realizaron mediante moldeo por termocompresión, para lo cual se utilizó una máquina de termocompresión *Brabender* (Alemania) modelo *Polystat 200T*, la cual se operó 10 minutos a una temperatura de 160 °C y 200 bar de presión. Durante este tiempo se realizaron dos ciclos de desfogue, donde se liberó y volvió a someter a una presión el molde que contiene la mezcla de PELMD y FC, esto con el fin de eliminar las burbujas creadas durante el procesamiento. Se obtuvieron probetas de acuerdo a las normas ASTM, en forma de hueso para ensayos de tensión y placas cuadradas de las cuales se cortaron probetas para ensayos térmicos y de flexión e impacto con una sierra mecánica.

ENSAYOS

Microscopia electrónica de barrido. Para realizar el estudio mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) las piezas obtenidas se fracturaron luego de su inmersión en nitrógeno líquido para exponer su estructura interna y las micrografías se obtuvieron mediante un microscopio *Hitachi* (Japón) modelo *TM-1000* y para obtener mayor resolución un microscopio *Tescan* (República Checa) modelo *MIRA 3*.

Calorimetría diferencial de barrido. Las mediciones mediante DSC se realizaron en un

calorímetro TA instruments (USA) modelo *Discovery*, siguiendo una rampa de temperatura de 10°C/min desde 50 hasta 200°C. Se hicieron dos barridos. El primero para eliminar el historial térmico de la muestra, mientras que el segundo fue el termograma de donde se obtuvieron los valores de la temperatura de transición de fusión y el nivel de cristalización (χ_c) de los compuestos mediante la siguiente relación:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f^{obs}}{\Delta H_f^0 \times \%PELMD} \times 100 \quad (1)$$

donde ΔH_f^{obs} es la entalpía de fusión medida de los compuestos, ΔH_f^0 es la entalpía de fusión del polietileno 100% cristalino la cual se asume que es de 280 J/g [11] y %PELMD es la fracción peso de polietileno.

Análisis termogravimétrico. El análisis termogravimétrico se realizó en un equipo *TA instruments (USA) modelo Discovery* bajo una atmósfera gaseosa de nitrógeno, el cual fue suministrado a un flujo de 10 mL/min. Los termogramas se obtuvieron desde una temperatura inicial de 40°C para, posteriormente realizar el barrido a una velocidad de 10°C/min hasta alcanzar una temperatura final de 600°C. De este modo se pudo obtener información como la temperatura de inicio de la degradación y la influencia las FC en la degradación térmica del PELMD.

Resistencia al impacto. La resistencia al impacto se determinó mediante un equipo *Instron Ceast (USA) modelo 9050*. Los especímenes se prepararon según la norma ASTM D6110 y acondicionados al ensayo mediante un ranurador manual *Instron Ceast (USA) modelo 6897* al menos 24 horas antes del ensayo. Los valores reportados representan el promedio de al menos cinco muestras.

Resistencia a la tensión. Los ensayos de tensión se llevaron a cabo siguiendo la norma ASTM D638–03 utilizando probetas con forma de hueso. Se utilizó una máquina de pruebas universales marca *Instron (USA) modelo 3345* con una celda de carga de 1 kN y mordazas de sujeción para ensayos de tensión. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente y a una velocidad de 5 mm/min. Los datos reportados son el promedio de cinco mediciones.

Resistencia a la flexión. Los ensayos de flexión se realizaron siguiendo la norma ASTM D790–03. Se utilizó una velocidad de 2 mm/min y una separación entre los soportes equivalente a 16 veces el espesor de la probeta ensayada. Para esta prueba se utilizó una máquina de pruebas

universales marca *Instron* modelo 3345 con una celda de 1 kN. Se ensayaron 10 probetas, de las cuales los resultados presentados fueron el promedio de cinco de éstas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

MORFOLOGÍA

Fibras de carbono. La Figura 1 muestra micrografías de las FC, de donde se aprecian las estructuras cilíndricas y rígidas que las caracterizan, de diversas longitudes propiciadas por el acondicionamiento con el molino de cuchillas y su diámetro es de 7,5 μm . En la Figura 1b se presenta un acercamiento a una fibra, observándose la rugosidad en la superficie, lo cual permite un mayor recubrimiento del PE y transferencia de esfuerzos a través de la interfase [12].

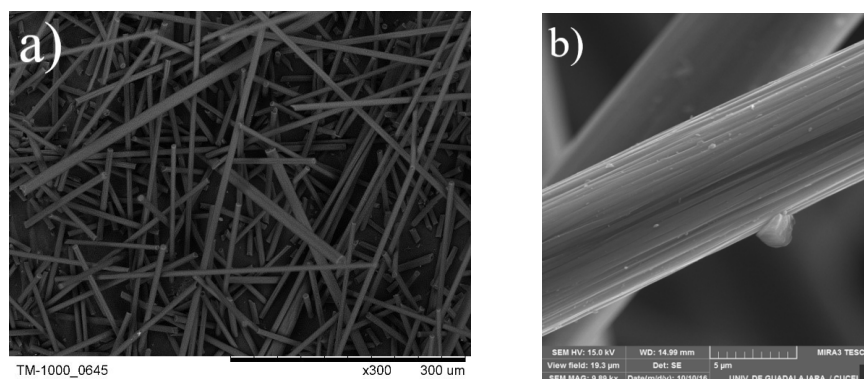


Figura 1a) micrografía de las FC 1b) acercamiento a las FC.

Compuestos PE/FC. La Figura 2a muestra micrografías de los compuestos de PELMD/FC donde se aprecia una buena distribución y alineamiento de las FC debida a la presión ejercida durante el procesamiento. En la Figura 2b se aprecia que las fibras están embebidas en la matriz polimérica, sin embargo, no existe una buena adhesión interfacial, lo cual está evidenciado por las fibras sueltas o los huecos que estas dejan al ser desprendidas del PELMD.

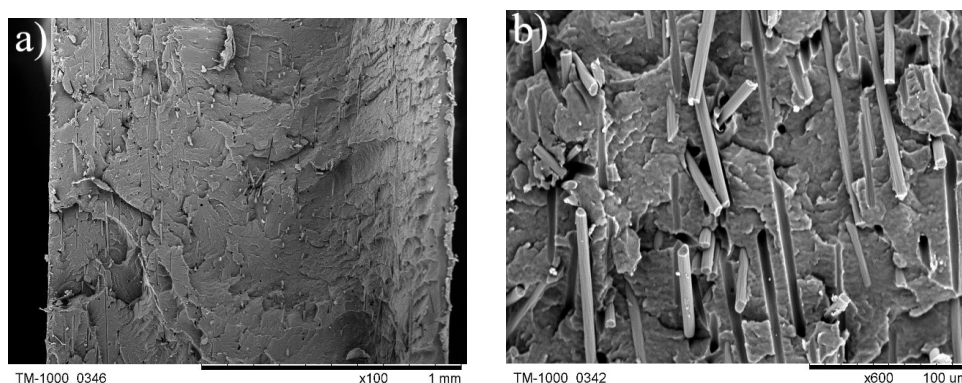


Figura 2. a) Micrografía de los compuestos con 10% de FC, y b) acercamiento a los compuestos con 10% de FC.

ANÁLISIS TÉRMICO

Calorimetría diferencial de barrido. Los resultados del análisis por DSC se muestran en la Tabla 1, se puede observar que la temperatura de fusión se ve prácticamente inalterada por la adición de FC. Sin embargo, se aprecia una tendencia de aumento en la cristalinidad del compuesto con respecto a la cantidad de FC añadidas, en este caso, las fibras actúan como un agente de nucleación heterogénea y producen cristales que incrementan el porcentaje de cristalinidad de los materiales compuestos. La adición de un refuerzo lleva a un decremento de la movilidad de las regiones cristalinas y reduce el tamaño de los cristales. *Kthattab et al.* [13] probaron que la adición de partículas de carbón incrementa la cristalinidad y la temperatura de fusión.

Tabla 1. Datos de DSC de los compuestos PE/FC.

<i>Muestra</i>	<i>ΔH (J/g)</i>	<i>Cristalinidad (%)</i>	<i>Temperatura de fusión (°C)</i>
PE	152,09	54,32	126,29
PE/FC 5%	162,25	61,00	126,17
PE/FC 10%	157,90	62,66	126,07
PE/FC 15%	159,62	67,07	126,16
PE/FC 20%	155,10	69,24	127,00

Análisis termogravimétrico. En la Figura 3a se muestran los termogramas mediante TGA de los compuestos de PELMD/FC de los cuales se aprecia el comportamiento térmico a la degradación de éstos. Se puede observar (tabla 2) que la adición de FC incrementa la estabilidad térmica de los compuestos. Por ejemplo, la adición de 5% en peso al polietileno retarda 22°C el inicio de la degradación térmica. Adicionalmente, se muestra la existencia de una tendencia lineal entre el inicio de la degradación térmica y la concentración de FC añadidas. Para el caso de 20% de FC retardan 42°C más la degradación térmica que el polietileno puro.

La temperatura máxima de degradación se presenta en la Figura 3b, existiendo una tendencia lineal en el incremento en la temperatura máxima de degradación con respecto a la cantidad de FC añadida. Los cambios más considerables ocurren cuando se añade más del 10% en peso de FC al PE. Estos resultados coinciden con la tendencia reportada por *Ingram et al.* [14], debido a la adición de partículas con alta estabilidad térmica. Además de tener una conductividad térmica elevada en comparación a la matriz polimérica, éstas disipan de manera más eficiente el calor, permitiendo entonces obtener materiales con una mayor estabilidad térmica [15]. Estos resultados y los obtenidos por DSC indican que las FC otorgan un reforzamiento térmico a la matriz polimérica.

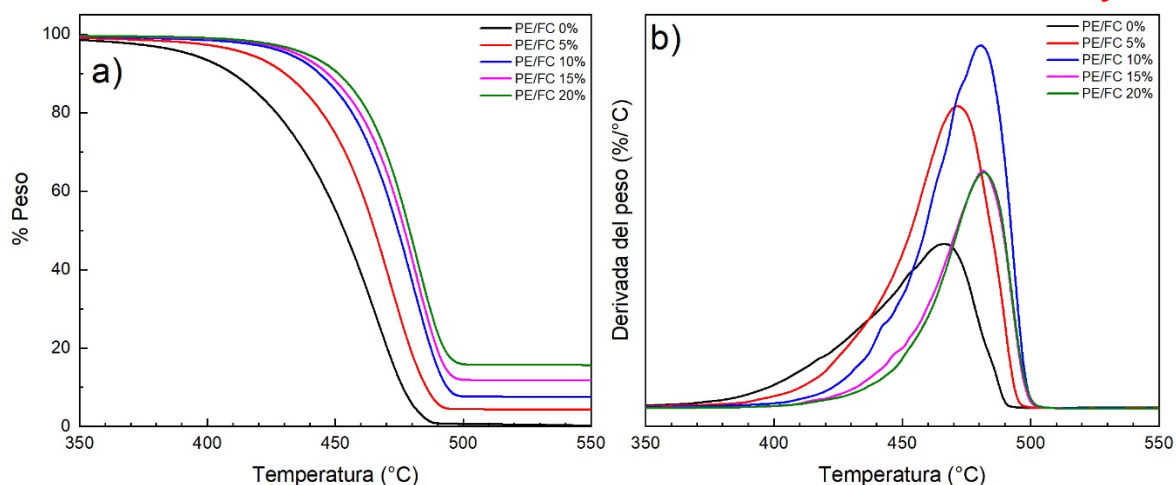


Figura 3. a) Termogramas por TGA de los compuestos PE/FC y b) derivadas de los termogramas obtenidos mediante TGA

En la Figura 3 se puede apreciar que la temperatura a la cual se llega a una masa constante remanente se incrementa con la adición de FC, hasta 12°C más que el PELMD puro para los compuestos con 15 y 20% en peso. Este comportamiento se debe a la buena disipación de calor de las FC hacia el PELMD. El remanente de la masa de los compuestos corresponde al porcentaje de FC añadidas inicialmente, lo cual muestra que las FC no llegan a degradarse térmicamente durante el proceso.

Tabla 2. Datos de TGA de los compuestos PE/FC.

Muestra	Temperatura de degradación (°C)		
	Inicio	Máximo	Final
PE/FC 0%	410	467	490
PE/FC 5%	432	471	496
PE/FC 10%	443	480	500
PE/FC 15%	445	481	502
PE/FC 20%	452	482	502

PROPIEDADES MECÁNICAS

Resistencia al impacto. En la Figura 4, se presentan los resultados de resistencia al impacto, mostrando una tendencia de decaimiento entre la resistencia al impacto en función de la cantidad de FC. Esto se debe a que la adición de FC al PELMD lo vuelve un material más rígido y quebradizo en comparación con la matriz pura. Las FC actúan como concentradores de esfuerzos creando defectos en la matriz polimérica [16], además como se observó mediante SEM, no existe una buena adhesión interfacial entre las FC y el PELMD, lo cual genera vacíos y por consecuencia grietas por donde se propaga el impacto recibido a las probetas. *Poveda y Gupta* [17] han documentado que la

presencia de carbones aromáticos en la superficie no permite una adecuada adhesión interfacial, lo cual es la razón por lo que existe una disminución en la resistencia al impacto.

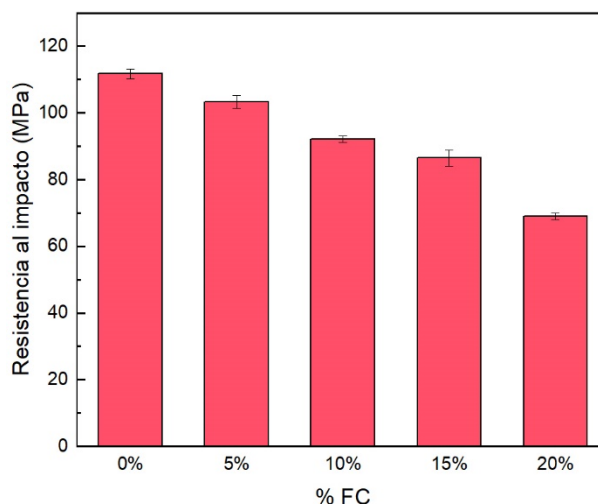


Figura 4. Resistencia al impacto de los compuestos PE/FC

Ensayo de tensión. La Figura 5 muestra las propiedades de tensión de los compuestos PELMD/FC, el módulo de tensión (Figura 5a) incrementa por la adición de las FC, lo cual es un indicio de que las FC otorgan un reforzamiento mecánico al PELMD. Dicho reforzamiento viene dado por las propiedades intrínsecas de las FC, por su buena dispersión y la alineación de las FC que adquirieron durante el procesamiento [18]. El módulo de tensión se incrementa hasta en un 250% con la adición del 20% de FC en peso de PELMD. Esto da como resultado la fabricación de materiales más tenaces, que resisten más a la tensión, pero como con una menor resistencia al impacto. El esfuerzo de tensión también se ve beneficiado por la adición de FC, lo cual es una consecuencia de la buena compatibilidad y la transferencia de esfuerzos desde el PELMD hacia las FC. Se presenta una tendencia de incremento con respecto a la adición de FC, por un cambio súbito en el esfuerzo a concentraciones por encima del 10% de FC, atribuido a que se alcanza la percolación de las FC en la matriz, donde las FC tienen contacto unas con otras formando una red continua por donde se transfieren los esfuerzos [14].

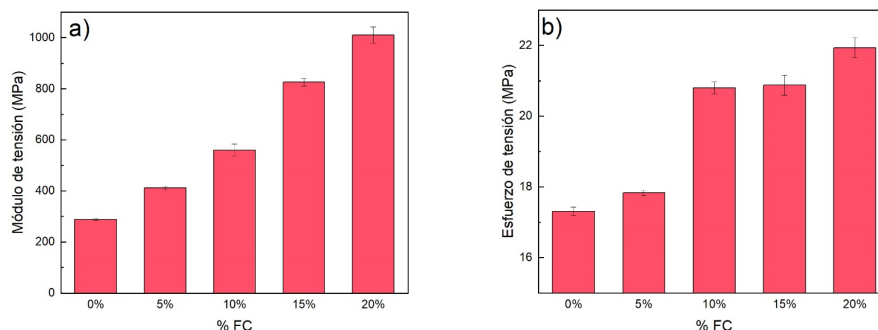


Figura 5. Propiedades de tensión de los compuestos PE/FC

Ensayo de flexión. Las propiedades del ensayo de flexión se presentan en la Figura 6, donde la adición de FC incrementa el módulo de flexión de los materiales compuestos (Figura 6a). Esto concuerda con los resultados obtenidos en tensión dándose como resultado un incremento en la rigidez. Existe un reforzamiento considerable con la adición del 5% de FC, mientras que, para los compuestos con 20% de FC se tiene un incremento del 58% con respecto al polietileno puro. Para el esfuerzo de flexión se aprecia que existe una tendencia similar, donde la adición de FC aumenta dicha propiedad, permaneciendo casi inalterada si utiliza una mayor cantidad de FC, se logra aumentar en un 10% el esfuerzo a la flexión con respecto al PELMD puro. *Savas et al.* [19] reportaron una tendencia similar para compuestos de PELMD/FC producidos mediante extrusión.

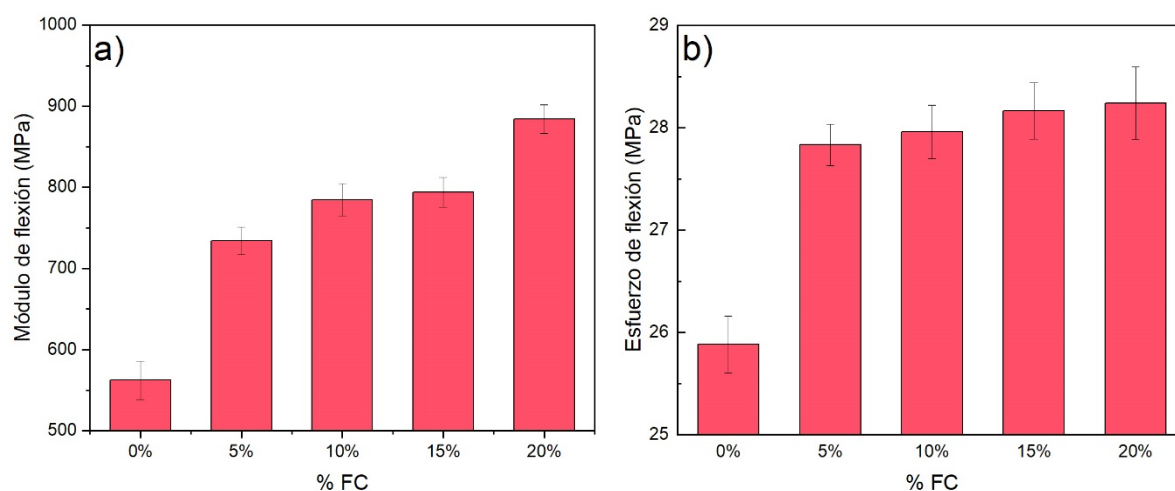


Figura 6. Propiedades de flexión de los compuestos PE/FC.

CONCLUSIONES

Se lograron preparar materiales compuestos de PELMD/FC mediante moldeo por termocompresión. Mediante microscopía se observó una buena dispersión y alineación de las FC en la matriz polimérica durante el procesamiento. Las propiedades térmicas y su estabilidad incrementaron por la adición de FC (hasta en 42°C). Los estudios por DSC indicaron que la cristalinidad del material aumentó 15%. En lo que respecta a las propiedades mecánicas, se determinó que la adición de FC al PELMD incrementó la rigidez del material, y como consecuencia los esfuerzos y módulos a la tensión y a la flexión, mientras que las propiedades de resistencia al impacto disminuyeron ligeramente.

Agradecimientos. Al consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACYT) por el apoyo y beca otorgada para la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

1. Gupta RK, Kennel E. *Polymer Nanocomposites Handbook*. 1ª edición. Boca Raton (USA): CRC Press, (2010)
2. Miravete A "Hacia la fibra de carbono en la construcción". *Mater. Construcción*, **51**(263), 55 (2001)
3. Yuan X, Easteal AJ, Bhattacharyya D "Mechanical Performance of Rotomoulded Wollastonite-Reinforced Polyethylene Composites", *Int. J. Mod. Phys. B*, **21**(07), 1059 (2007)
4. Yang Y, Gupta MC, Dudley KL, Lawrence RW "Conductive carbon nanofiber-polymer foam structures", *Adv. Mater.*, **17**(16) (1999)
5. Lee S, Kim M-S, Ogale AA "Influence of carbon nanofiber structure on properties of linear low density polyethylene composites", *Polym. Eng. Sci.*, **50**(1), 93 (2010)
6. Chukov DI, Stepashkin AA, Gorshenkov MV, Tcherdyntsev VV, Kaloshkin SD "Surface modification of carbon fibers and its effect on the fiber-matrix interaction of UHMWPE based composites", *J. Alloys Compd.*, **586**(1), S459 (2014)
7. Mallick PK. *Fibre-reinforced composites materials, manufacturing and design*. 3ª edición, Boca Raton (USA): CRC Press, 2007
8. Rezaei F, Yunus R, Ibrahim NA, Mahdi ES "Development of Short-Carbon-Fiber-Reinforced Polypropylene Composite for Car Bonnet". *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **47**(4), 351 (2008)
9. Sclipa E, Piekarski K "Carbon fiber reinforced polyethylene for possible orthopedic uses.". *J. Biomed. Mater. Res.*, **7**(1), 59 (1973)
10. Holloway CL, Sarto MS, Johansson M "Analyzing Carbon-Fiber Composite Materials With Equivalent-Layer Models", *IEEE Trans. Electromagn. Compat.*, **47**(4), 833 (2005)
11. Sarkhel G, Banerjee A, Bhattacharya P. "Rheological and Mechanical Properties of LDPE/HDPE Blends" *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **45**(6), 713 (2006)
12. Mujin S, Baorong H, Yisheng W, Ying T, Weiqiu H, Youxian D "The surface of carbon fibres continuously treated by cold plasma". *Compos. Sci. Technol.*, **34**(4), 353 (1989)
13. Khattab A, Liu C, Chirdon W, Hebert C "Mechanical and thermal characterization of carbon nanofiber reinforced low-density polyethylene composites", *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, **26**(7), 954 (2013)
14. Ingram J, Zhou Y, Jeelani S, Lacy T, Horstemeyer MF "Effect of strain rate on tensile behavior of polypropylene and carbon nanofiber filled polypropylene", *Mater. Sci. Eng. A*, **489**(1-2), 99 (2008)
15. Huxtable ST, Cahill DG, Shenogin S, Xue L, Ozisik R, Barone P, et al. "Interfacial heat flow in carbon nanotube suspensions", *Nat. Mater.*, **2**(11), 731 (2003)
16. Jang J, Moon S. "Impact behavior of carbon fiber/ultra-high modulus polyethylene fiber hybrid composites". *Polym. Compos.*, **16**(4), 325 (1995)
17. Poveda RL, Gupta N "Carbon Nanofiber Reinforced Polymer Composites". 1ª edición, New York (USA): Springer International Publishing, (2016)
18. Hasan MM, Zhou Y, Jeelani S "Thermal and tensile properties of aligned carbon nanofiber reinforced polypropylene", *Mater. Lett.*, **61**(4-5), 1134 (2007)
19. Savas LA, Tayfun U, Dogan M "The use of polyethylene copolymers as compatibilizers in carbon fiber reinforced high density polyethylene composites", *Compos. Part B Eng.*, **99**, 188 (2016)