EFECTOS DE LA ADICIÓN DE NANOPARTÍCULAS Y DEL REPROCESAMIENTO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL ETHYLENE VINYL ACETATE (EVA) MOLDEADO POR INYECCIÓN.

Dra. Maritza Gutiérrez Duque¹ y Dra. Alicia Chrysostomou²

¹ Instituto Superior Politécnico "José Antonio Echeverría", Havana, Cuba.

² London Metropolitan Polymer Centre, London Metropolitan University, Holloway, London N7 8DB.

Instituto Superior Politécnico "José Antonio Echeverría", CUJAE

Calle 114 No. 11 901 entre 119 y 127, Marianao, Ciudad Habana, Apartado Postal 19390, \$\frac{1}{2}(537) 260 7220

FAX: (537)267 7129 y 267 2964 E-mail <u>maritzagut@yahoo.es</u>

Palabras claves: polímero, moldeo por inyección, reprocesamiento

Introducción

Los plásticos están presentes en todos los ámbitos de la sociedad. Los avances conseguidos por ésta en los últimos 30 años no habrían sido posibles sin estos materiales que son fundamentales en sectores como la agricultura, la industria, la alimentación, la medicina, las telecomunicaciones o el transporte. Son versátiles, duraderos, con una buena relación costo/eficacia, seguros y ligeros, y todas esas cualidades los han convertido en la opción elegida por fabricantes de diferentes áreas.

En términos técnicos, la producción de plásticos es un proceso llamado polimerización: reacción química en la que dos o más moléculas pequeñas se combinan para formar otra grande en la que se repiten las estructuras de las primitivas dando lugar al polímero. Una vez creados los compuestos poliméricos, los polvos, gránulos, pastas, etc., se lleva a cabo el tratamiento de los plásticos a través de procesos como la extrusión, la inyección, o la compresión. Una vez realizado este, se pasa a la fase de fabricación y utilización con el ensamblado en productos acabados, tanto para el consumo, como para uso industrial.

La esperanza de vida y la mejor calidad de esta se debe en gran parte a la utilización de los plásticos ya que productos del área sanitaria tienen al plástico como principal componente. Las jeringuillas, lentillas, prótesis, cápsulas, envases de productos farmacéuticos, bolsas de sangre y suero, guantes, filtros para hemodiálisis, válvulas, tiritas, gafas, e incluso, el acondicionamiento de cada una

de las salas de un hospital se construye con materiales plásticos.

La moderna tecnología de envasado en atmósfera modificada no hubiera sido posible sin la aportación de los materiales poliméricos, que han permitido disponer de una amplia variedad de envases para cubrir las exigencias de cada tipo de alimentos. Para el envasado en atmósferas modificadas se emplean en la actualidad diversos tipos de envases flexibles o semirígidos con una amplia gama de materiales simples o complejos con diversos grados de permeabilidad y resistencia mecánica. Como materiales simples las bolsas de poliolefinas, en muchas ocasiones con microperforaciones, son los mas ampliamente utilizados y también bandejas de poliestireno o polipropileno con recubrimiento de película retráctil. Cuando se requiere mayor control y hermeticidad se emplean bolsas o bandejas de materiales multicapa con muy diferentes composiciones adaptadas a las necesidades de los productos.

Se obtienen también mayores ventajas al utilizar aditivos en estos materiales que pueden mejorar sus propiedades mecánicas como disminuir el costo de producción de los mismos.

La adición de las nanopartículas pueden mejorar tanto la fortaleza como la rigidez de los materiales, propiedades muy significativas en muchas aplicaciones comerciales. La posibilidad que tengan estos productos de poder reprocesarse sin disminuir sus propiedades añaden valor a su comercialización.

La práctica del reprocesamiento ha sido impulsada en los últimos años debido al incremento del cuidado del medio ambiente y de los recursos. La habilidad que tenga un polímero o polímero modificado de poder procesarse varias veces le añade valores tanto económicos como ecológicos. El aspecto económico en particular reviste mucha importancia en aquellas producciones involucran procesos como el moldeo por inyección donde. en algunas ocasiones, sorprendentemente alta la generación de desecos.

La incorporación de "líneas de soldadura" (weldline) es un subproducto común cuando se someten

componentes complejos al moldeo por inyección y constituyen una fuente de debilidad en el producto por lo qué minimizar sus efectos debe ser un factor a tener en cuenta.

Los objetivos del presente trabajo relacionado con el copolímero Ethylene Vinyl Acetate (EVA) son analizar: (i) el comportamiento de algunas de sus propiedades mecánicas después de adicionarle un reforzamiento en forma de nanopartículas de montmorillonita (ii) el efecto del reprocesamiento en el material estudiado (iii) el efecto de las "líneas de soldadura" presentes en el material estudiado.

Metodología

Materiales

El sistema investigado en este estudio es el copolímero ethylen-vinyl acetate conocido como EVA solo y modificado con 1 aditivo: Nanopartículas de montmorillonita a. dos composiciones en peso diferentes 3 y 5 %.

Preparación de las muestras.

Los materiales modificados se prepararon en un extrusor de tornillos gemelos (Woywood Plasticolor 100) a una velocidad del rotor de 200 rpm y la temperatura en las diferentes zonas del equipo se fijaron a 165, 170, 170, 165, 160, 155 and 150°C.

El material extrusado obtenido se llevó posteriormente a forma granular y fue moldeado mediante inyección utilizando un equipo Klockner Ferromatic F60 at 170 °C para conformar las muestras en forma de campana doble de agarre simple (SG) y de agarre doble (DG) las que

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla No. 1 donde los factores o variables de clasificación son:

1.- los distintos materiales divididos por grupo ubicados en la columna Col 1 según:

Grupos: Col 1

1: EVA:

presentaban líneas de soldadura, ambas se utilizaron en las pruebas de tensión estándar ASTM.

Estas muestras tenían 10 mm de ancho, 4 mm de espesor y una longitud extensible de 110 mm. Las muestras recicladas se procesaron en un granulador Blackfriars.

Pruebas mecánicas.

Los análisis de tensión se realizaron a temperatura ambiente (21 °C) en un equipo Instron 1122 utilizando una carga de 500 N y una velocidad de extensión transversal de 100 mm/min y se determinaron el límite de fluencia (tensile yield stress) que se representará por YS y el Módulo de Young representado por E. Además e determinó el "Melt Flow Index" representado por MFI que se determinó en un equipo Davenport operado manualmente tomando muestras cada 10 minutos con un peso de 2,16 kg.

2: 3 % NC 3: 5% NC

NC: Nanopartículas de montmorillonita

2.- el número de reciclos de procesamiento que sufre cada uno de los materiales ubicados en la columna NReciclo desde 0 hasta 5.

Tabla 1 Resultados obtenidos de las pruebas

Col_1	NReciclo	ESG	EDG	YSSG	YSDG	MFI
1	0	3.5	3.45	205.80	178.40	1.265
1	1	3.32	2.93	194.75	181.2	1.465
1	2	3.32	2.95	203.2	185.8	1.48
1	3	3.43	2.76	193.4	172	1.485
1	4	3.17	2.98	198	185.8	1.605
1	5	3.24	2.93	196.4	164.8	1.365
2	0	3.8	3.3	207	188.6	1.695
2	1	3.67	3.22	207.4	190	1.65
2	2	3.75	3.26	195	177.6	1.6
2	3	3.67	3.26	192	176.6	1.55
2	4	3.6	3.03	188.6	172.4	1.55
2	5	3.61	3.19	190.2	175.2	1.65
3	0	5	4.45	175.4	160	1.23
3	1	4.45	5	174	178.4	1.4
3	2	5	4.43	164.4	157	1.5
3	3	4.65	4	145.8	152.8	1.515
3	4	4.89	4.78	176	154.6	1.525
3	5	4.25	4.27	142.2	146	1.51

El procesamiento se realizó en el Statgraphics 5.0, primero con un ANOVA multifactor para conocer si había diferencias significativas de cada una de las

propiedades estudiadas con respecto al tipo de material y a los ciclos de reprocesamiento.

Tabla 2 Análisis del módulo E para las muestras sin líneas de soldadura

Análisis de Varianza para ESG

Fuente	Suma de Cuadrados	GL	Cuadrado medio del error	F de Fishe	r α
Efectos principale A: Col 1 B: NReciclo RESIDUAL	6.13453 0.308733 0.278133	2 5 10	3.06727 0.0617467 0.0278133	110.28 2.22	0.0000 0.1326
Total (Corr.)	6.7214	17			

Se observa que no hay diferencias significativas con respecto al número de reciclos y sí con respecto al tipo de material y los grupos que

pueden considerarse homogéneos se determinan por la Prueba de los Rangos Múltiples.

Tabla 3 Test de Rangos Múltiples para E SG para Col_1

Para el 9 Col_1	5 % de Probabilidad # de elementos	Media	Grupos Homogéneos
1 2	6 6	3.33 3.68333	X X
3	6	4.70667	X

En esta prueba se aprecia que pueden considerarse tres grupos independientes entre sí,

gráficamente se puede observar mejor después de un ajuste de modelos lineales:

.

Gráfico 1 Comparación de las tendencias en E SG

Aquí se puede apreciar que aunque son estadísticamente diferentes los grupos 1 y 2 tienen un comportamiento bastante parecido siendo el EVA el de módulos con menor valor y en el grupo

con un mayor porciento en composición de las nanopartículas, el valor de los módulos E a través de todo el procesamiento está por encima y un poco más alejado de los otros dos materiales.

Tabla 4 Análisis del límite de fluencia (YS) en las muestras sin soldadura

Análisis de Varianza para YSSG

Fuente	Suma de Cuadrados	GL	Cuadrado medio del error	F de Fishe	er a
Efectos principale A: Col 1 B: NReciclo RESIDUAL	es 4821.31 951.421 696.255	2 5 10	2410.66 190.284 69.6255	34.62 2.73	0.0000 0.0827
Total (Corr.)	6468.99	17			•

Se observa que no hay diferencias significativas con respecto al número de reciclos y sí con respecto al tipo de material y los grupos que

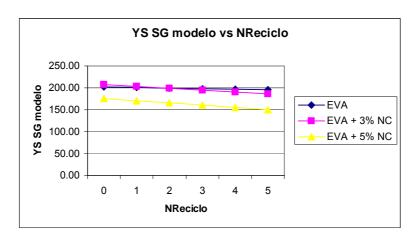
pueden considerarse homogéneos se determinan por la Prueba de los Rangos Múltiples.

Tabla 5 Test de Rangos Múltiples para YS SG para Col_1

Para el 99 Col_1	5 % de Probabilidad # de elementos	Media	Grupos Homogéneos
3	6 6	162.967 196.7	X Y
1	6	198.592	X

En esta prueba se puede apreciar como los grupos 1 y 2 tienen comportamiento similar sin diferencias significativas con un valor del límite mayor que el del grupo 3 y que este último grupo tiene un comportamiento significativamente diferente y mucho menor, gráficamente se puede observar mejor después de un ajuste de modelos lineales:

Gráfico 2 Comparación de las tendencias en YS SG



Para el caso de las muestras con líneas de soldadura se analizaron las mismas propiedades.

Análisis del módulo E para las muestras con líneas de soldadura

Tabla 6 Análisis del módulo E para las muestras con líneas de soldadura

Análisis de Varianza para EDG

Fuente	Suma de Cuadrados	GL	Cuadrado medio del error	F de Fishe	 er α
Efectos principale A:Col_1 B:NReciclo RESIDUAL	7.78674 0.340894 0.615789	2 5 10	3.89337 0.0681789 0.0615789	63.23 1.11	0.0000 0.4148
Total (Corr.)	8.74343	17			

Se observa que no hay diferencias significativas con respecto al número de reciclos y sí con respecto al tipo de material y los grupos que pueden considerarse homogéneos se determinan por la Prueba de los Rangos Múltiples.

Tabla 7 Test de Rangos Múltiples para E DG para Col_1

Test de Rangos Múltiples para E DG para Col_1

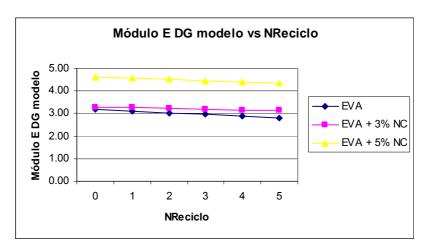
Para el 9 Col_1	95 % de Probabilidad # de elementos	Media	Grupos Homogéneos
1	6	3.0	X
2	6	3.21	X
3	6	4.48833	Χ

En esta prueba se puede apreciar como los grupos 1 y 2 tienen comportamiento similar sin diferencias significativas con un valor del módulo menor que el del grupo 3 y que este último grupo tiene un comportamiento significativamente diferente y

mucho mayor, gráficamente se puede observar

mejor después de un ajuste de modelos lineales:

Gráfico 3 Comparación de las tendencias en E DG



Análisis del límite de fluencia (YS DG) para las muestras con líneas de soldadura

Tabla 8 Análisis del límite de fluencia (YS) en las muestras con líneas de soldadura Análisis de Varianza para YS DG

Fuente	Suma de Cuadrados	GL	Cuadrado medio del error	F de Fisher	α
Efectos principale A: Col_1 B: NReciclo RESIDUAL	1760.05 797.493	2 5 10	880.027 159.499 42.0533		.0003 .0347
Total (Corr.)	2978.08	17			

Se puede apreciar que hay diferencias significativas tanto con respecto al número de reciclos como con respecto al tipo de material y los

grupos que pueden considerarse homogéneos se determinan por la Prueba de los Rangos Múltiples.

Tabla 9 Test de Rangos Múltiples para YS DG para Col_1

Test de Rangos Múltiples para YS DG para Col_1

		Media	Grupos Homogéneos
3	6	158.133	X
1	6	178.0	X
2	6	180.067	X

Se observa como el límite de fluencia para los grupos 1 y 2 es similar y muy superior al del grupo 3

Tabla 10 Test de Rangos Múltiples para YS DG para NReciclo

Test de Rangos Múltiples para YS DG para NReciclo

	% de Probabilidad # de elementos	Media	Grupos Homogéneos
5	3	 162.0	X
3	3	167.133	XX
4	3	170.933	XX
2	3	173.467	XXX
0	3	175.667	XX
1	3	183.2	X

Aunque en este caso no puede apreciarse una clara diferenciación entre los grupos homogéneos, pudiera decirse que la diferencia se observa a partir del 3 ciclo de procesamiento, gráficamente se puede observar después de un ajuste de modelos lineales:

Gráfico 4 Comparación de las tendencias en YS DG

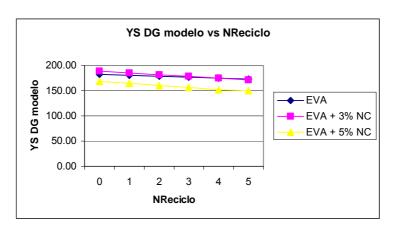


Tabla 11 Análisis del MFI en los distintos materiales

Fuente	Suma de Cuadrados	GL	Cuadrado medio del error	F de Fisher α
Efectos principale A: Col_1 B: NReciclo RESIDUAL	0.116186 0.0459944 0.105931	2 5 10	0.0580931 0.00919889 0.0105931	5.48 0.0247 0.87 0.5347
Total (Corr.)	0.268111	17		

Se observa que no hay diferencias significativas con respecto al número de reciclos y sí con respecto al tipo de material y los grupos que

pueden considerarse homogéneos se determinan por la Prueba de los Rangos Múltiples.

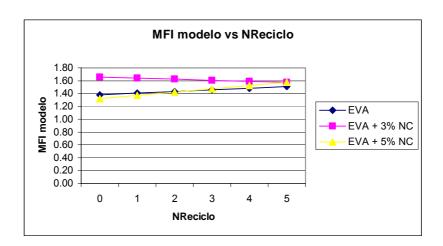
Tabla 12 Test de Rangos Múltiples del MFI en los distintos materiales

Test de Rangos Múltiples para MFI para Col 1

Para el 95 Col_1	5 % de Probabilidad # de elementos	Media	Grupos Homogéneos
1	6	1.44417	X
2	6 6	1.44667 1.61583	X

Se observa que los grupos 1 y 3 se comportan de forma similar y que la mayor diferencia es con respecto al grupo 2, gráficamente se puede

observar después de un ajuste de modelos lineales: gráficamente se puede observar después de un ajuste de modelos lineales:



Conclusiones

- Este estudio reveló que las características mecánicas en términos de módulo elástico y de límite de fluencia de manera general se vieron reducidas en el reprocesamiento tanto para la matriz como para los materiales modificados. Este fue el mismo comportamiento para las muestras con líneas de soldaduras.
- El estudio demostró que tanto el límite de fluencia como el módulo de todos los compuestos eran una función lineal del nivel de los ciclos de reprocesamiento. En

- todos los casos la tendencia total indicó que la incorporación de una línea de soldadura conduce a una reducción de los valores del módulo y del límite de fluencia.
- Se halló, de forma consistente, que las propiedades mecánicas estudiadas aumentan su valor con la inclusión de las nanopartículas de montmorillonita tanto para las muestras con líneas de soldadura como para las que no la tienen.

- La adición de nanopartículas alteró el color del material de la matriz y cambió sus tonos translúcidos originales a una tonalidad dorada. Este color se profundiza a medida que el ciclo de reprocesamiento aumenta.
- En relación con a las características del flujo de los materiales estudiados, se

determinó que para el EVA sin modificar el aumenta perceptiblemente con el reciclaje indicando la reducción en la viscosidad del material, sin embargo, los materiales modificados exhibieron sólo una leve disminución del MFI en el reciclaje.

Bibliografía

- 1. Reglamentación técnico-sanitaria para la elaboración, circulación y comercio de materiales poliméricos en relación con los productos alimenticios y alimentarios. 1982. España.
- Importancia del 2. Catalá, R. comercializacion frutas hortalizas. envasado en de
- www.horticom.com./fitech/ponencia/rcatala.html.

 3. Los plásticos, factor clave en el desarrollo social y material del ser humano www.anaip.es/esp/interpresentación.htm
- Rubin I.I. 1973. Injection moulding theory and practice. ISBN: 0-471-7445-.
 Handbook of Plastics. Testing Technology. 2nd. Ed. 1998. Vishu Shah. ISBN: 0-471-18202-8.