



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA

COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ
TERMOPLÁSTICA REFORZADA CON PARTÍCULAS DE COBRE

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL MECÁNICA

ELIZABETH ZAIRA CORTÉS QUEZADA

PROFESOR GUÍA:
RODRIGO PALMA HILLERNS

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
HUMBERTO PALZA CORDERO
AQUILES SEPÚLVEDA OSSES

SANTIAGO DE CHILE
OCTUBRE 2014

RESUMEN

Los materiales compuestos de matriz termoplástica reforzada con partículas de cobre son atractivos por la versatilidad dada por el polímero y el poder antimicrobiano dado por el cobre. Estos sistemas tienen potenciales aplicaciones en diferentes industrias, como la médica, de alimentos, tecnológica y aeronáutica, por nombrar algunas. Al pensar en su utilización en un producto, es necesario el conocimiento de las propiedades mecánicas, campo de estudio en donde hay mucho que discutir y profundizar.

El objetivo de este trabajo, es estudiar el comportamiento mecánico de materiales compuestos de matriz termoplástica reforzada con partículas de cobre. Se utilizaron tres tipos de matrices poliméricas de diferente morfología: HDPE y otras tipo LLDPE (identificadas como *Engage 1* y *2*); tres tipos de refuerzo de cobre de diferentes; y a cuatro porcentajes de carga volumétrica: 0,5, 1, 2 y 4% para cada matriz. Los materiales compuestos se fabricaron por medio de mezclado en fundido, y, a través de la realización de ensayos de tracción, se estudió el módulo de Young y la predictibilidad de modelos específicos para esta propiedad, el alargamiento a la rotura; y la resistencia a la tracción.

De los resultados se obtuvo que el torque de mezclado disminuyó con el tiempo de ensayo para todos los materiales. Esto se atribuyó a la reducción de la fricción interna del material, debido al deslizamiento de las cadenas del polímero sobre la superficie de partículas de cobre, dado la nula interacción entre ambos.

Respecto a las propiedades mecánicas, para todos los materiales, al aumentar la carga volumétrica se produjo un aumento del módulo de Young respecto a la matriz pura, resultado que no fue predicho por el modelo de Halpin – Tsai, por ser insuficiente a la hora de integrar todos los fenómenos ocurridos durante la tracción.

De los resultados SEM, se obtuvo diferencias en las macro morfologías de fractura según el tipo de matriz, atribuido a la diferencia de rigidez entre ellas. Además se observaron aglomerados de cobre distribuidos uniformemente en la matriz, lo que permitió la aplicación del modelo de agregación primaria (MAP) para el módulo de Young. Este modelo reprodujo los resultados experimentales mejor que el de Halpin – Tsai, pero sin predecirlos completamente.

Mientras que los materiales de HDPE y *Engage 1* disminuyeron su alargamiento, al aumentar la carga volumétrica de cobre, para el *Engage 2* esta propiedad se vio muy poco afectada. La tendencia general en todos los materiales fue al aumento de la resistencia a la tracción y a la baja en la tenacidad; sin embargo, para la matriz más elastomérica (*Engage 2*), se obtuvo un importante aumento de la tenacidad con la inclusión de cobre.

Por medio de la realización de ensayos de termogravimetría, se determinó que la temperatura de degradación de los materiales supera los 300°C, lo que confirma la no degradación de los materiales durante el mezclado a 190 °C. Quedó en evidencia el efecto catalítico del cobre en las reacciones de degradación del material, disminuyendo la temperatura de degradación máxima de los mismos, al aumentar la carga volumétrica de cobre. La masa residual de estos ensayos aumenta con la carga de cobre, superando el porcentaje en peso de cobre agregado en la fabricación del material.

DEDICATORIA

A mis personas más queridas: Mis padres, mis hermanos y mi sobrinito

AGRADECIMIENTOS

Muchas gracias a todas las personas que participaron directa e indirectamente en la realización y culminación de este trabajo. Son tantas que, por temor a dejar alguien fuera, no me atrevo a dar nombres.

Agradezco infinitamente a mi familia, a mis queridísimos bachis y amigos mecánicos, por su apoyo y compañía siempre.

Gracias a todos los integrantes del Laboratorio de Ingeniería de Polímeros de la FCFM. Por todos ellos, el tiempo que estuve trabajando allí, no podría haber sido mejor.

Elizabeth

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Antecedentes Generales	1
1.2. Objetivos	2
1.2.1. Objetivo general	2
1.2.2. Objetivos específicos	2
2. POLÍMEROS	4
2.1. Morfología.....	4
2.2. Peso molecular	5
2.3. Comportamiento de los polímeros	6
2.3.1. Comportamiento de polímeros en fundido.....	6
2.3.2. Viscosidad.....	7
2.3.3. Comportamiento mecánico de los polímeros en estado sólido	9
2.4. Elastómeros	11
2.5. Polímeros termoplásticos	12
2.5.1. Polietileno	12
2.5.2. Polietileno de alta densidad (HDPE).....	13
2.5.3. <i>Engage</i>	14
3. MATERIALES COMPUESTOS	17
4. ESTADO DEL ARTE: MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ TERMOPLÁSTICA 22	
4.1. Compósitos poliméricos como sistemas antimicrobianos.....	22
4.2. Propiedades mecánicas de compósitos poliméricos.....	22
4.3. Módulo de Young	22
4.4. Resistencia a la tracción	23
4.5. Alargamiento a la ruptura.....	24
5. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES	25
5.1. Materiales.....	25
5.1.1. Matrices poliméricas	25
5.1.2. Rellenos de cobre	25
5.2. Métodos.....	26
5.2.1. Obtención de materiales compuestos	26
5.2.2. Obtención de probetas planas.....	28

5.2.3.	Realización de los ensayos de tracción	29
5.2.4.	Distribución del cobre en la matriz los materiales compuestos.	29
5.2.5.	Estudio de termo gravimetría: obtención de curvas TGA.....	30
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	31
6.1.	Caracterización de materiales.....	31
6.2.	Comportamiento de los materiales durante el mezclado en fundido	32
6.2.1.	Materiales de HDPE.....	33
6.2.2.	Materiales de <i>Engage 1</i>	34
6.2.3.	Materiales de <i>Engage 2</i>	35
6.3.	Distribución del relleno de cobre en las matrices	40
6.3.1.	Materiales de HDPE.....	40
6.4.	Materiales compuestos de matriz <i>Engage 1</i>	43
6.5.	Materiales compuestos de <i>Engage 2</i>	45
7.	PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS MATERIALES COMPUESTOS FABRICADOS 49	
7.1.	Módulo de Young	51
7.1.1.	Materiales de HDPE.....	51
7.1.2.	Materiales de <i>Engage 1</i>	52
7.1.3.	Materiales compuestos de <i>Engage 2</i>	54
7.1.4.	Modelos de predicción para el módulo de Young.....	57
7.2.	Alargamiento a la ruptura.....	62
7.2.1.	Materiales compuestos de HDPE.....	62
7.2.2.	Materiales compuestos de <i>Engage 1</i>	63
7.2.3.	Materiales compuestos de <i>Engage 2</i>	64
7.3.	Resistencia a la tracción	66
7.3.1.	Materiales compuestos de HDPE.....	66
7.3.2.	Materiales compuestos de <i>Engage 1</i>	67
7.3.3.	Materiales compuestos de <i>Engage 2</i>	68
8.	ESTUDIO DE TERMO GRAVIMETRÍA: CURVAS TG.....	75
9.	CONCLUSIONES	84
	BIBLIOGRAFÍA	85
	ANEXOS.....	88
	ANEXO A: Resultados del límite de fluencia y esfuerzo de estirado para los materiales de HDPE	88

ANEXO B: Resultados del límite de fluencia para los materiales de <i>Engage 1</i>	90
ANEXO C: Resultados del límite de fluencia para los materiales de <i>Engage 2</i>	91
ANEXO D: Resultados del módulo elástico de los compósitos (E_c) y matriz (E_m) calculados por Halpin – Tsai y experimentales.....	92

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes Generales

Los materiales estructurales pueden dividirse en cuatro categorías básicas [1]: metales, polímeros, cerámicos y materiales compuestos (o compósitos). Estos últimos consisten en dos o más materiales separados, pero combinados en una misma unidad estructural, hechos a partir de diferentes combinaciones de otros materiales.

La evolución de la importancia relativa en el tiempo de estos cuatro materiales se muestra en la figura 1. Aquí se observa que los materiales prehistóricos fueron las cerámicas, vidrios y polímeros naturales. Lo más tecnológico provenía de armas hechas de madera y piedra, mientras que los metales eran principalmente moneda de cambio.

Ya en la Edad del Bronce y Hierro, los metales se impusieron en tecnología. La evolución del acero comienza en 1850, dando inicio a la metalurgia. En 1960 se observan los mayores cambios, la tasa de desarrollo de nuevas aleaciones metálicas es lenta, dando cabida al crecimiento de la importancia de los polímeros. Estos son materiales con una amplia gama de aplicaciones, tanto en el campo industrial como en el de la salud, debido a sus propiedades mecánicas, resistencia química, tener baja permeabilidad para gases y líquidos y ser resistentes a la radiación y calor.

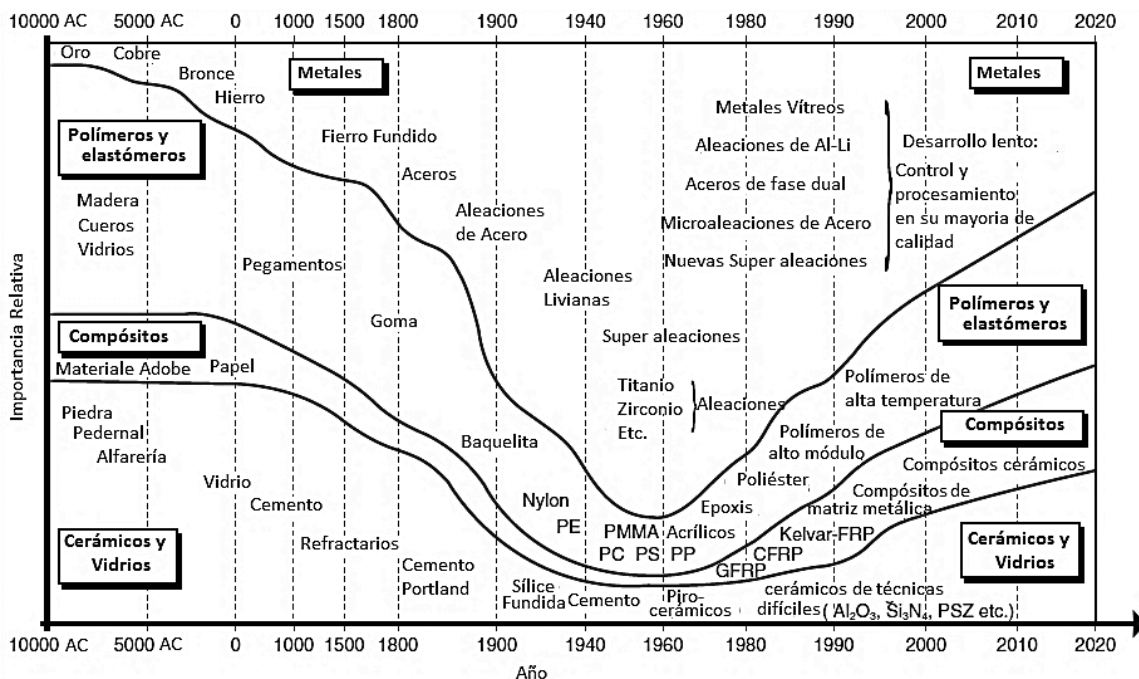


Figura 1: Evolución de los materiales de ingeniería con el tiempo. [1]

Debido a sus interesantes características y sencillo procesamiento, los polímeros se pueden emplear junto a otros materiales para formar materiales compuestos. Estos sistemas se diseñan para mejorar las propiedades de sus componentes individuales cuando actúan de forma independiente, con esto se puede lograr obtener materiales más adecuados para diversas aplicaciones, mejor desempeño, reducción de costos y nuevas oportunidades en el ámbito del diseño.

Los materiales compuestos, fabricados con polímeros como base, tienen un potencial obvio como materiales tecnológicos, además proveen sistemas macroscópicos convenientes para estudios científicos básicos de polímeros [2]. Respecto al material de refuerzo, este puede ser de diferente naturaleza, forma, proporción y tamaño, entre otras características.

El desarrollo de los materiales está íntimamente relacionado con la vida de las personas, pudiendo impactarlas de gran manera. Por ejemplo, el uso de potentes y/o específicos sistemas antimicrobiales puede ayudar a mitigar, combatir y hasta erradicar infecciones. En ese sentido, los polímeros, dadas sus propiedades intrínsecas, son utilizados en este campo, ganando gran interés en lo académico e industrial. Inclusiones metálicas en matrices poliméricas funcionan como sistemas antimicrobiales [3] y, además, ganan interés porque ayudan a superar las limitaciones obvias de los polímeros, como su baja rigidez y resistencia a la tracción [4]. En particular, el cobre como inclusión, se considera por sus propiedades de dureza, conductividad eléctrica y poder antimicrobiano [5].

Un ejemplo conocido de un producto fabricado a partir de un termoplástico (polietileno) reforzado con partículas de cobre, es el dispositivo intrauterino para el control de la natalidad conocido como “T” de cobre. Al construirse de esta manera, y no puramente de cobre, se mantiene la efectividad anticonceptiva, se hace menos dañino para el tejido intrauterino, disminuye la corrosión y es más económico [6] [7]. Otro ejemplo se encuentra en la industria de alimentos, donde el uso de plástico reforzado con fibras de cobre es la base para obtener empaques antibacteriales apropiados para alimentos [8]. En la industria médica, se puede usar en la fabricación de dispositivos como cánulas o catéteres [3].

Cuando se desarrolla un producto, para conocer sus aplicaciones y limitaciones se deben estudiar sus propiedades mecánicas. Existen numerosos estudios acerca del cambio generado en materiales compuestos particulados respecto a las matrices puras, sin embargo, el entendimiento de los fenómenos ocurridos por la presencia de las partículas en estas propiedades completamente desarrollado [9] [10]. En este contexto, y considerando las ventajas que conlleva el uso del cobre, nace la motivación de este trabajo de memoria, donde se busca estudiar el efecto en el procesamiento y en las propiedades mecánicas de la incorporación de partículas de cobre en una matriz termoplástica pura.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

Estudiar el comportamiento mecánico de materiales compuestos de matriz termoplástica reforzada con partículas de cobre.

1.2.2. Objetivos específicos

- Estudiar el proceso de mezclado de tres matrices de polietileno de diferente morfología, con partículas de cobre de diferentes tamaños y fracción volumétrica.
- Estudiar el efecto del tipo de matriz y de la fracción en volumen de refuerzo sobre la distribución del relleno de cobre en la matriz, para las partículas nanométricas de cobre.

- Estudiar el efecto del tamaño, fracción del refuerzo y del tipo de matriz polimérica sobre la distribución del refuerzo y sobre sus propiedades mecánicas en tracción: módulo de Young, alargamiento y resistencia máxima a la tracción.
- Validar la predictibilidad de modelos específicos para el módulo de Young.
- Determinar el efecto de la matriz, y del tipo y cantidad de refuerzo de cobre, sobre la temperatura de degradación del material compuesto.

2. POLÍMEROS

Un polímero es una gran macromolécula construida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples, llamadas unidades estructurales. En algunos casos la repetición es lineal, y en otros son cadenas ramificadas o interconectadas, que con frecuencia son resultado de reacciones laterales (como la sustitución de un constituyente en otras direcciones (figura 2), durante la reacción química que los conforma, llamada polimerización. El término ramificación significa que las cadenas individuales son todavía discretas.

Los polímeros, a su vez se forman desde los monómeros, moléculas de composición química y semejantes a la unidad estructural. Cuando dos tipos diferentes de monómeros están unidos a la misma cadena polimérica, el polímero es denominado copolímero.

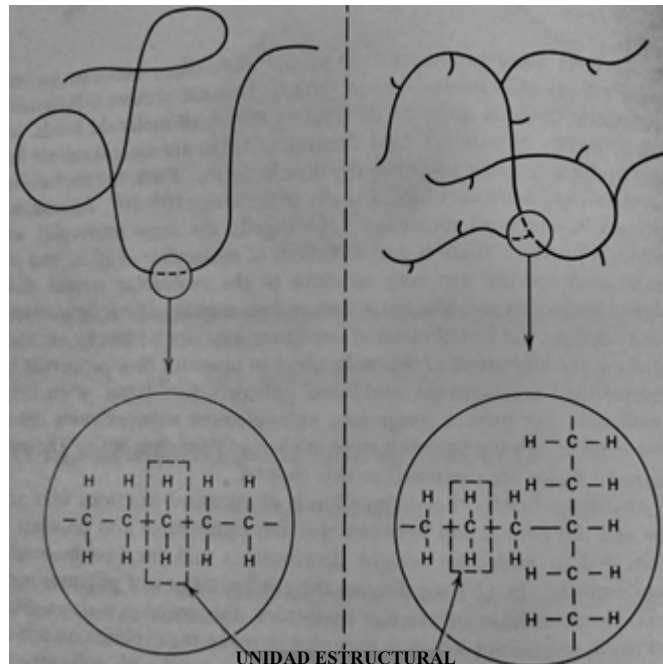


Figura 2: Representaciones simbólicas de macromoléculas lineales (izquierda) y ramificadas (derecha) [11]

2.1. Morfología

El término morfología, se utiliza para describir el ordenamiento de las moléculas en estado sólido o fundido. En estado sólido, existen las estructuras amorfa, semicristalina y cristalina. No todos los polímeros pueden formar cristales, y para los que sí lo hacen el grado de cristalinidad, es decir, la proporción de material cristalizado en masa, siempre es menor al 100%. Conforme aumenta la cristalinidad de un polímero se incrementa su densidad, resistencia máxima a la tracción, tenacidad y resistencia al calor [12].

La cristalización de los polímeros involucra el plegado de sus cadenas sobre sí mismas, para lograr un arreglo regular como se muestra la figura 3 a). La región cristalizada se conoce como cristalitos, que adoptan la forma de láminas (figura 3 b)) y se mezclan aleatoriamente con el material que se encuentra amorfo.

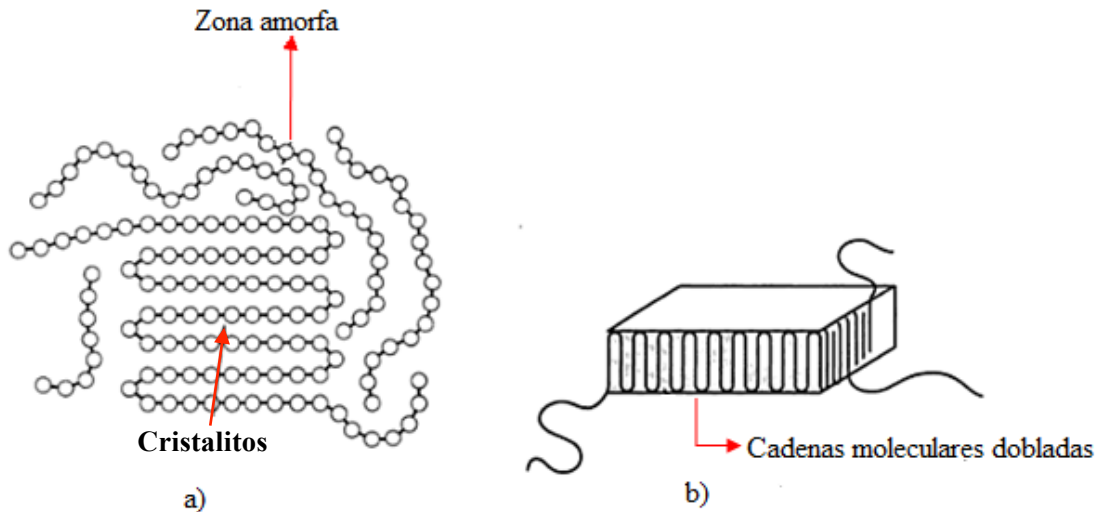


Figura 3: Regiones cristalizadas en un polímero. a) Cadenas moleculares formando cristales mezclados al azar con el material amorfo b) Lámina de cadenas plegadas, forma típica de una región cristalizadas [13]

Numerosos factores determinan la capacidad o tendencia de un polímero a formar regiones cristalinas en un material [12]. Los más destacables, para efectos de este trabajo, son:

- La linealidad, mientras más lineal el polímero mayor es su tendencia a cristalizar. Esto porque al existir ramificaciones o heterogeneidades se impide el pliegue de las cadenas.
- Los enfriamientos lentos promueven la formación y crecimiento de cristales.

2.2. Peso molecular

El peso molecular de una macromolécula, es el producto del peso molecular de la unidad estructural por el número de las mismas en la molécula total. La mayoría de los polímeros comerciales contienen moléculas de diferentes pesos moleculares, esto hace que exista una distribución de pesos moleculares en ellos.

Para describir la distribución de pesos moleculares (figura 4), existen dos promedios a utilizar, según a lo que se quiera dar énfasis.

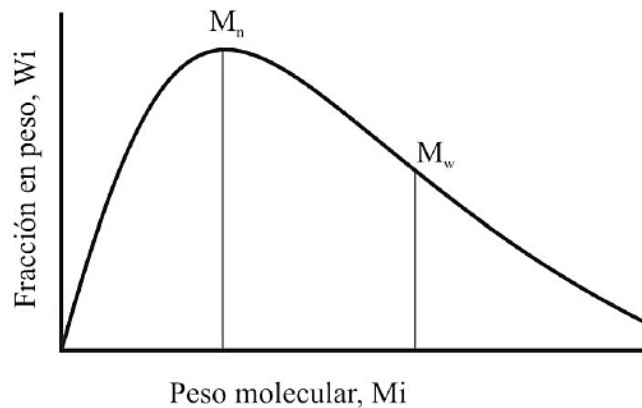


Figura 4: Ejemplo de la distribución de pesos moleculares en un polímero [14]

El primer promedio más empleado es el peso molecular en número (M_n), que se obtiene multiplicando el peso molecular de cada fracción i (M_i) por el número de moles en esa fracción (N_i), dividido por el número de moles totales:

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (1)$$

Este promedio es sensible a la adición de pequeñas cantidades de fracciones de bajo peso molecular.

Considerando que la masa de una fracción i , w_i , se estima como:

$$w_i = N_i M_i \quad (2)$$

Se puede encontrar la segunda alternativa de promedio a utilizar, pesando las fracciones de masa por el peso molecular de cada fracción respecto a la masa total:

$$M_w = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (3)$$

Este último promedio es sensible a las fracciones de alto peso molecular.

En la ciencia de polímeros, es común emplear el cociente entre el promedio en peso y promedio en número como una medida del ancho de la distribución de pesos. Esta relación recibe el nombre de polidispersidad de la muestra, y se define como:

$$Polidispersidad = \frac{M_w}{M_n} \geq 1 \quad (4)$$

Si la polidispersidad es 1 se dice que el polímero es monodisperso, por el contrario si es mayor a 1 se dice que es polidisperso. Se considera como una medida de la heterogeneidad del material.

2.3. Comportamiento de los polímeros

Los polímeros se comportan de manera muy diferente según su estado físico, es decir, si están en estado líquido (en fundido) o sólido. Dentro de la amplitud y complejidad de ambos temas, las siguientes secciones se refieren a lo más importante en cada caso, para efectos de este estudio.

2.3.1. Comportamiento de polímeros en fundido

Los fluidos se comportan de manera muy diferente a los sólidos. Muchos procesos industriales de manufactura se ejecutan en materiales que han pasado del estado sólido al líquido a través de calentamiento, poder ser moldeados, extruidos, etc. Estas condiciones de trabajo determinan varias características del estado final del material procesado, es por eso que deben considerarse los factores asociados.

El comportamiento de los fluidos bajo la acción de fuerzas aplicadas es tema de estudio de la mecánica de fluidos, sin embargo, el estudio del comportamiento viscoso de los fluidos pertenece

al campo de la reología, que es la ciencia que estudia el flujo y la deformación de los materiales [15].

2.3.2. Viscosidad

El flujo es una característica que define a los fluidos, y la tendencia a fluir varía de uno a otro. La propiedad que determina que un fluido fluya es la viscosidad, que a grandes rasgos se define como su resistencia a fluir. Es una medida de la fricción interna que aparece cuando hay presentes gradientes de velocidad en el fluido [16]. Entre más viscoso es el fluido, mayor es la fricción interna y mayor la resistencia al flujo.

Para entender mejor este comportamiento, son importantes los conceptos de esfuerzo y deformación para los fluidos viscosos. En la figura 5, se muestra una situación de flujo cortante simple, donde se tiene un líquido entre dos placas separadas una distancia L y superficie A . La placa superior se mueve la velocidad constante V debido a la acción de una fuerza F .

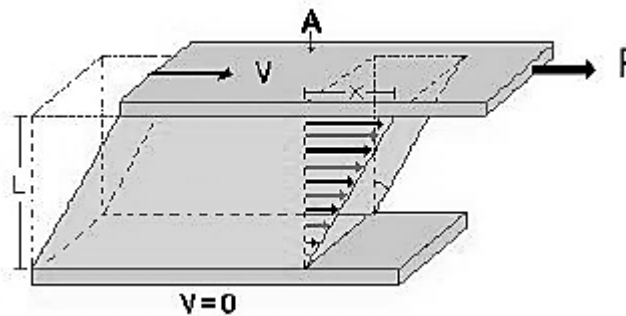


Figura 5: Diagrama de un fluido en flujo cortante simple [16]

Al movimiento de la placa superior se opone la misma fuerza F pero opuesta, que resulta de la acción de la viscosidad cortante del fluido. Esta fuerza se reduce a un esfuerzo cortante (τ) si se divide en la superficie de la placa:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (5)$$

Este esfuerzo se relaciona con la tasa de deformación cortante $\dot{\gamma}$ [s^{-1}], que se define como el cambio de la velocidad dv respecto del cambio incremental en la distancia dy :

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \quad (6)$$

La viscosidad cortante es la propiedad del fluido que define la relación entre F/A y dv/dy , de la manera:

$$\frac{F}{A} \equiv \eta \frac{dv}{dy} \rightarrow \eta \equiv \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (7)$$

Para el caso de los fluidos Newtonianos, la viscosidad es una constante de proporcionalidad, una propiedad dada del fluido [16]. Sin embargo, los polímeros fundidos se comportan como

fluidos no Newtonianos, es decir, esta viscosidad ya no es constante, y se hace dependiente de otros factores [11] [15 - 17]:

- **Tasa de deformación de corte:** Los polímeros en fundido se comportan como fluidos pseudoplásticos, es decir, su viscosidad disminuye al aumentar la tasa de deformación de cizalladura y el esfuerzo de corte (figura 6).

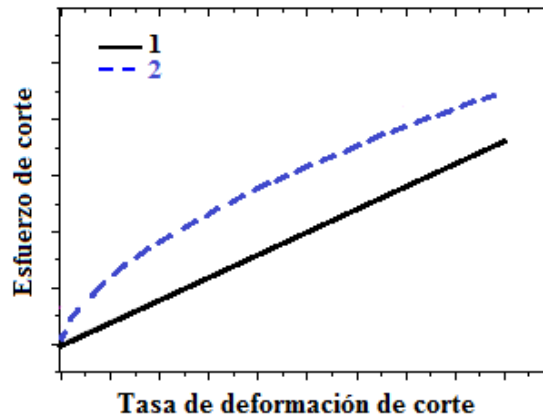


Figura 6: Representación de curvas de flujo para 1: Fluido Newtoniano y 2: Fluido no Newtoniano pseudoplástico

- **Temperatura.** El aumento de la temperatura disminuye rápida y considerablemente la viscosidad en polímeros fundidos.
- **Presión.** El efecto de este factor es de menor impacto e inverso al de la temperatura, las bajas de presión tienden a disminuir la viscosidad.
- **Promedio molecular en peso.** Para los polímeros lineales, existe una relación entre la viscosidad y su promedio en peso:

$$\eta \propto (M_w)^{3,4} \quad (8)$$

La relación (8) indica que mientras mayor sea el promedio molar en peso de un polímero lineal, mayor será la viscosidad que experimenta.

Otra medida de la fricción interna del material en fundido es el índice de fluidez del material fundido, abreviado como M.F.I por sus siglas en inglés: *Melt Flow Index*. Este índice hace referencia a la facilidad con la que fluye un fluido, a bajas tasas de deformaciones.

En fundido, hay formación y ruptura de interacciones entre moléculas del polímero, además del “desenredo” de las cadenas de los mismos. Los procesos que favorecen el alineamiento y separación de cadenas disminuyen la viscosidad, lo que la hace una propiedad que depende de las interacciones a corta y larga distancia de las cadenas poliméricas [12].

2.3.3. Comportamiento mecánico de los polímeros en estado sólido

En estado sólido, y a temperatura ambiente, la curva esfuerzo – deformación es la gráfica que mayor información proporciona respecto a las propiedades mecánicas de un material. De ella, se pueden obtener los valores del módulo de Young, límite de fluencia (o elástico), alargamiento a la rotura y resistencia máxima. Una curva típica de esfuerzo - deformación para un polímero termoplástico, en la que la carga varía de forma constante, se muestra en la figura 7. El esfuerzo se mide en unidades de presión y la deformación como porcentaje.

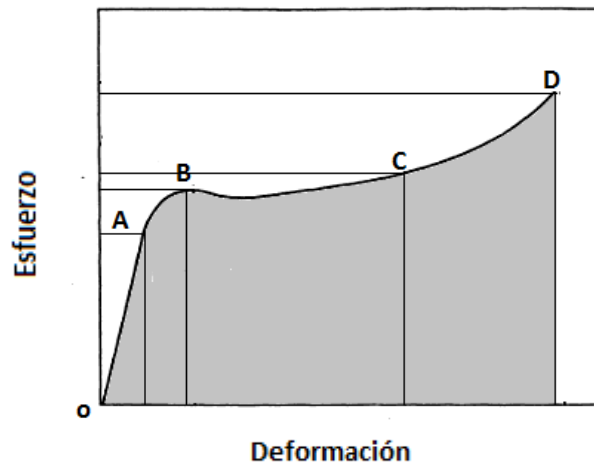


Figura 7: Curva esfuerzo deformación típica de un plástico [12]

La curva de la figura 7, se encuentra dividida por los puntos O, A, B, C y D. El primer tramo de la curva, OA, es la parte lineal e indica una proporcionalidad directa entre esfuerzo y deformación. El material se comporta de acuerdo a la ley de Hooke tanto en compresión, tensión y cizalla. De manera cuantitativa se muestra esta ley en las ecuaciones (9) y (10), donde E, módulo de Young (o simplemente módulo) y G, módulo de corte, representan las constantes de proporcionalidad para cada caso respectivamente. De esta forma, el módulo corresponde a la pendiente de la región elástica de la curva esfuerzo deformación.

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \text{ (para tensión o compresión)} \quad (9)$$

$$\tau = G \cdot \gamma \text{ (para corte)} \quad (10)$$

Una vez superado el punto A, entre A y B, el material se sigue deformando elásticamente, pero ya no se sigue la Ley de Hooke. Esto porque antes del punto A, las deformaciones son pequeñas y se asocian a la extensión de los enlaces existentes entre los átomos de las moléculas (figura 8 a)), y posterior al punto A la deformación es consecuencia del “estiramiento” de las moléculas que se encuentran enrolladas sobre sí mismas (figura 8 b)). Como no hay desplazamiento de moléculas la deformación es recuperable, aunque no de manera instantánea.

A partir del punto B la deformación comienza a ser plástica, por lo que este punto recibe el nombre de límite elástico o límite de fluencia. Las deformaciones que tienen lugar encima del límite elástico dejan de ser recuperables, debido a que son consecuencia del deslizamiento de unas moléculas respecto a otras (figura 8 b)). Las moléculas desplazadas ya no pueden volver a su posición original, por lo que la deformación es irreversible, haciendo que el material se comporte como un sólido plástico.

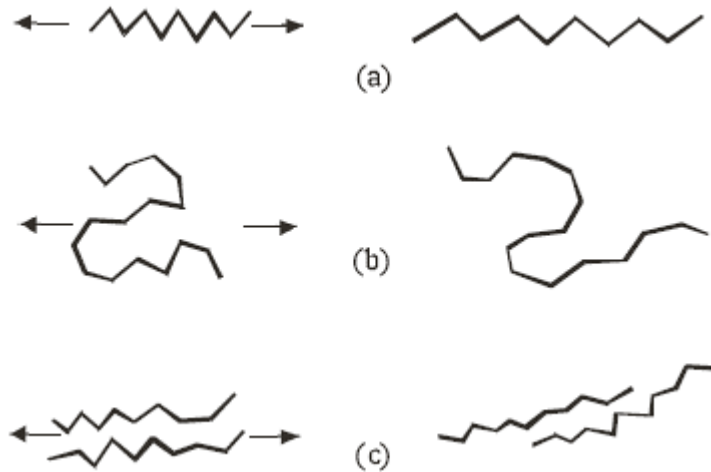


Figura 8: Esquematación de los tipos de deformaciones de las moléculas de polímeros: (a) Por extensión de enlaces, (b) Por desenrollamiento de moléculas y (c) Por deslizamiento [14].

Desde el punto B al punto C, la curva se vuelve aproximadamente horizontal, como consecuencia de que el material se hace dúctil y fluye con esfuerzo prácticamente constante. Después del punto C, puede ocurrir que para seguir deformando el material haya que aplicar un esfuerzo mayor debido a que el material, luego del tramo BC, ha sufrido una serie de deformaciones plásticas que dan origen a una alteración de la estructura, provocando reforzamiento. Finalmente, el punto D corresponde al momento de ruptura del material, la deformación correspondiente a este punto se conoce como alargamiento a la rotura.

El área comprendida bajo la curva hasta el punto B se conoce resiliencia, que es el trabajo necesario para deformar el material hasta su límite elástico por unidad de volumen. Dicho de otra forma, es la energía que el material puede absorber sin experimentar deformación permanente.

El área total debajo de la curva, es la comprendida por los puntos ABCDO, y corresponde a la tenacidad. Esta propiedad específica se denomina módulo de tenacidad, y es la máxima cantidad de energía por unidad de volumen que puede absorber el material sin fracturarse. Las unidades de tenacidad son las mismas que las de resiliencia, o sea, energía por unidad de volumen de material. Esta propiedad representa el trabajo total que debe realizarse para romper el material por unidad de volumen, cuanto mayor sea la cantidad de energía que puede absorber el material experimentando grandes deformaciones, será más tenaz.

Los materiales plásticos se pueden clasificar en función de su rigidez, tenacidad y dureza. La figura 9, muestra la forma que pueden adoptar las curvas de esfuerzo deformación para distintos materiales poliméricos.

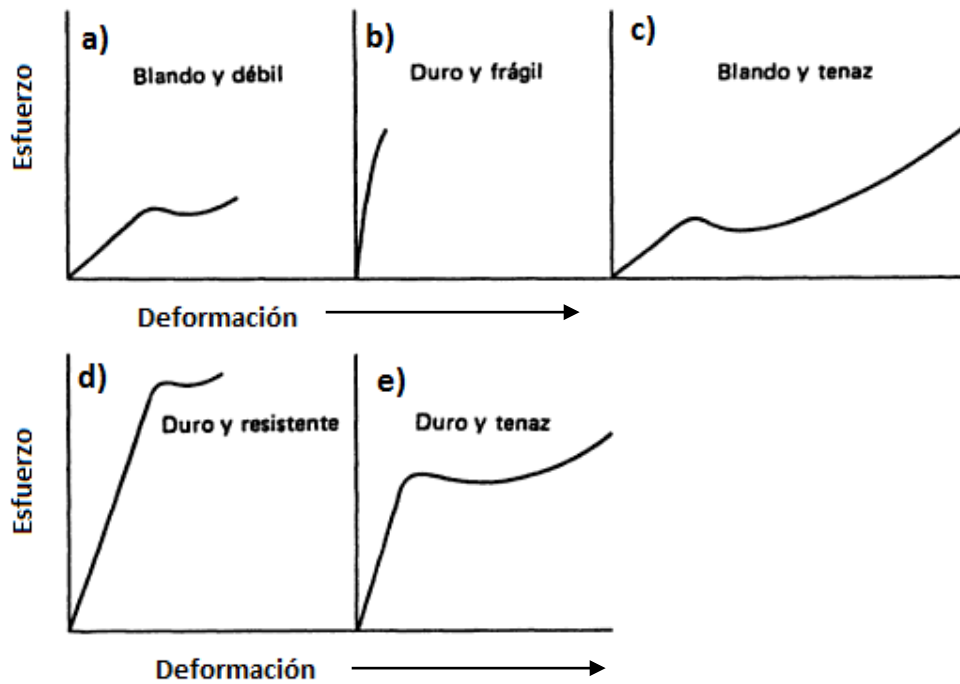


Figura 9: Curvas típicas esfuerzo deformación: a) material polimérico blando y débil, b) duro y frágil, c) blando y tenaz, d) duro y resistente y e) duro y tenaz [12]

Un material polimérico blando y débil, como muestra la figura 9 a), se caracteriza por un módulo bajo y elongación a la rotura moderada.

Un material polimérico duro y frágil, se caracteriza por un módulo alto y baja elongación, como muestra la figura 9 b).

Un material polimérico blando y tenaz muestra un módulo bajo, muy alta elongación y resistencia al punto de rotura, como muestra la figura 9 c).

Un material polimérico duro y resistente, como el mostrado en la figura 9 d), muestra un módulo alto, alta resistencia a la rotura y baja elongación.

Finalmente, un material polimérico duro y tenaz se caracteriza por tener módulo bajo, alta elongación y resistencia a la rotura, como se muestra en la Figura 9 e).

2.4. Elastómeros

Los elastómeros son polímeros que exhiben una extrema extensibilidad elástica cuando se someten a esfuerzos relativamente bajos. Algunos pueden estirarse hasta 10 veces su longitud y luego recuperar completamente su forma original. Ejemplos de elastómeros son el caucho natural, la silicona y el neopreno [18].

Tienen una estructura menos lineal y de cadenas interconectadas, llamada de encadenamiento transversal suelto. Esta, a diferencia de los polímeros lineales y ramificados, se caracteriza por la unión de ciertos monómeros adyacentes en más de dos lados, permitiendo la adición de otras moléculas ramificadas (figura 10).

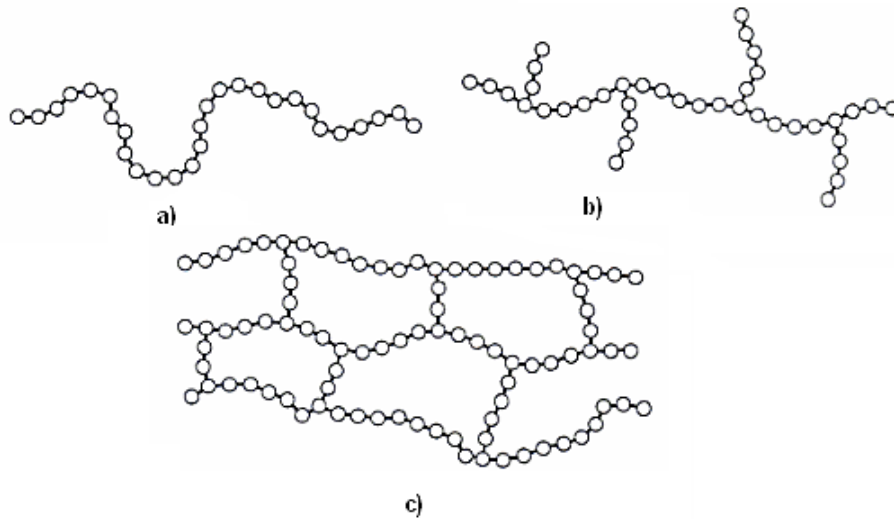


Figura 10: Varias estructuras de moléculas de polímeros. a) Lineal, característica de los termoplásticos, b) Ramificada y c) Encadenamiento transversal suelto, como en un elastómero

Su estructura permite que sean materiales que, al ser sometidos a esfuerzos de tracción, tengan un bajo módulo elástico y alcancen altas deformaciones antes de la ruptura (figura 11).

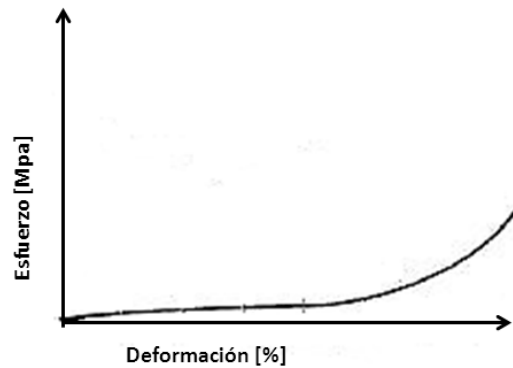


Figura 11: Esquema de la forma de la curva de esfuerzo - deformación para un elastómero.

2.5. Polímeros termoplásticos

Los polímeros termoplásticos son materiales que se ablandan al añadirles calor y se endurecen con el enfriamiento, en un proceso físico reversible [19]. Esta característica permite conformarlos fácil y económicamente en productos útiles. También pueden sujetarse repetidamente a ciclos de calentamiento y enfriamiento hasta cierta temperatura sin que se degraden significativamente [12].

2.5.1. Polietileno

El polietileno es un polímero termoplástico, cuyo monómero es el etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) y su unidad estructural es $-\text{CH}_2-$.

Existen diferentes tipos de polietileno, que se diferencian básicamente en su estructura y densidad. Esto se puede observar en la figura 12, donde se esquematizan tres tipos de polietileno:

- (a) Polietileno de alta densidad (HDPE). Presenta muy pocas ramificaciones como cadenas cortas en su estructura.
- (b) Polietileno de baja densidad (LDPE). Presenta un número sustancial de ramificaciones como cadenas largas y cortas.
- (c) Polietileno de baja densidad lineal (LLDPE). Presentan varias ramificaciones como cadenas cortas.

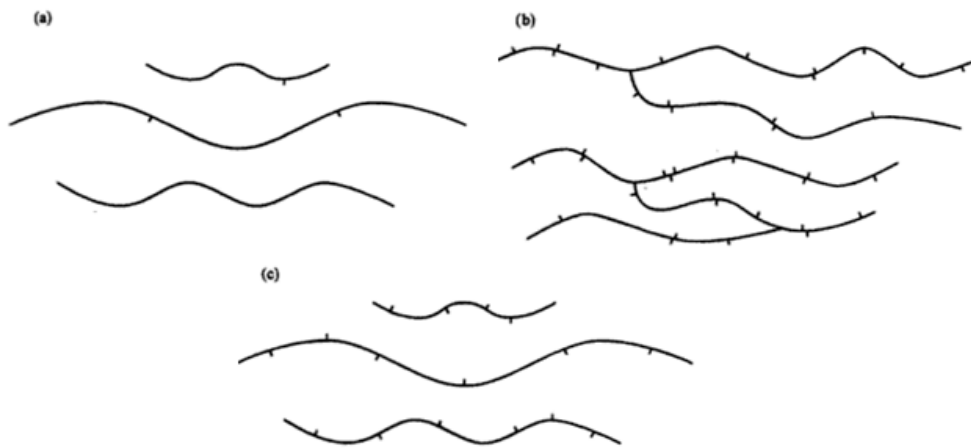


Figura 12: Representación esquemática de diferentes clases de polietileno: (a) HDPE, (b) LDPE y (c) LLDPE [20]

2.5.2. Polietileno de alta densidad (HDPE)

Este polietileno es el más rígido de las clases existentes para este material, lo que se traduce en el módulo de Young más alto y la más baja permeabilidad. Por la baja presencia de defectos y/o ramificaciones que interfieran y dificulten la organización estructural de las cadenas poliméricas, se alcanza un alto grado de cristalinidad, lo que resulta en densidades más altas. Estas características lo hacen adecuado para uso de contenedores líquidos a pequeña y gran escala y tanques de almacenamiento químico [20].

Respecto a la cristalinidad de este material, sus cristalitos se presentan como empaquetamiento en forma de lámelas que se agregan formando esferulitas, nombradas así por el crecimiento radial y esférico desde zonas de nucleación. La Figura 13 muestra esquemáticamente la estructura de lámelas en una esferulita.

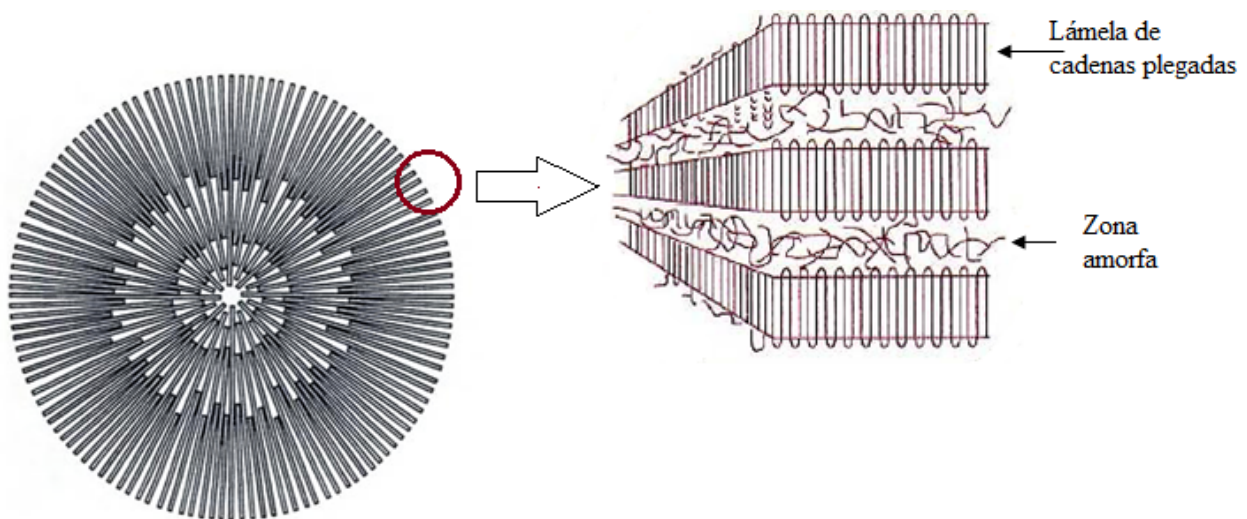


Figura 13: Izquierda: Representación esquemática de una esferulita. Derecha: Perfil de la esferulita, donde se observan las láminas y las zonas amorfas entre ellas.

2.5.3. Engage

Los *Engage* son un tipo de polietileno con densidades en el rango de los LLDPEs convencionales. Desarrollados por la tecnología INSITE (de la compañía química Dow), ofrecen una oportunidad única a las relaciones estructura – modelo en función de una sola variable, el contenido de comonomero (etileno – buteno), dejando el contenido de largo de cadena de comonomero constante. Esto influye fuertemente en la cristalización, comportamiento de fundido y mecánico [21].

El contenido de comonomero se traduce en ramificaciones cortas y heterogeneidades en las cadenas, impidiendo su empaquetamiento como cristales típicos. Esto provoca una disminución en la cristalinidad y densidad del polímero.

La figura 14, muestra esquemáticamente cuatro tipos de polietileno producidos por la tecnología nombrada anteriormente, definidos como tipo I, II, III y IV:

- **Tipo I:** El contenido de comonomero varía entre un 12 y 13%, lo que hace que la distancia entre una ramificación corta y otra no sea lo suficiente para que el empaquetamiento del material sea en forma de láminas. Es por esto que su cristalinidad es baja y los cristales son de empaquetamiento o masa, formados por la proximidad de zonas entre ramificaciones de diferentes cadenas poliméricas. Este arreglo se desarma al fundirse el material. Esto también tiene repercusiones en sus propiedades mecánicas (figura 15), teniendo un comportamiento en servicio como elastómero.
- **Tipo II:** El contenido de comonomero varía entre un 5 y un 6%, y la cristalinidad entre un 25 y 35%. Se observan estructuras cristalinas de esferulitas pobremente desarrolladas, cristales de masa y láminas. En la figura 15 se observa que el límite de fluencia es des localizado y difuso.
- **Tipo III:** El contenido de comonomero varía entre un 2 y 4%. Los espacios entre las ramificaciones permiten a las cadenas ordenarse en forma de esferulitas pequeñas y

lámelas delgadas, lo que hace que la cristalinidad aumente hasta un 55% aproximadamente.

- **Tipo IV:** El contenido de comonómero es nulo, haciendo que su cristalinidad sea alta, de esferulitas y lámelas bien definidas, cuyas características dependen principalmente de las condiciones de enfriamiento del material. El límite de fluencia está altamente localizado (figura 15), y se observa claramente una zona de estabilización del esfuerzo, que se asocia al endurecimiento por la formación del cuello y a la tasa de material estirado, dado por el desempaquetamiento de las cadenas del polímero.

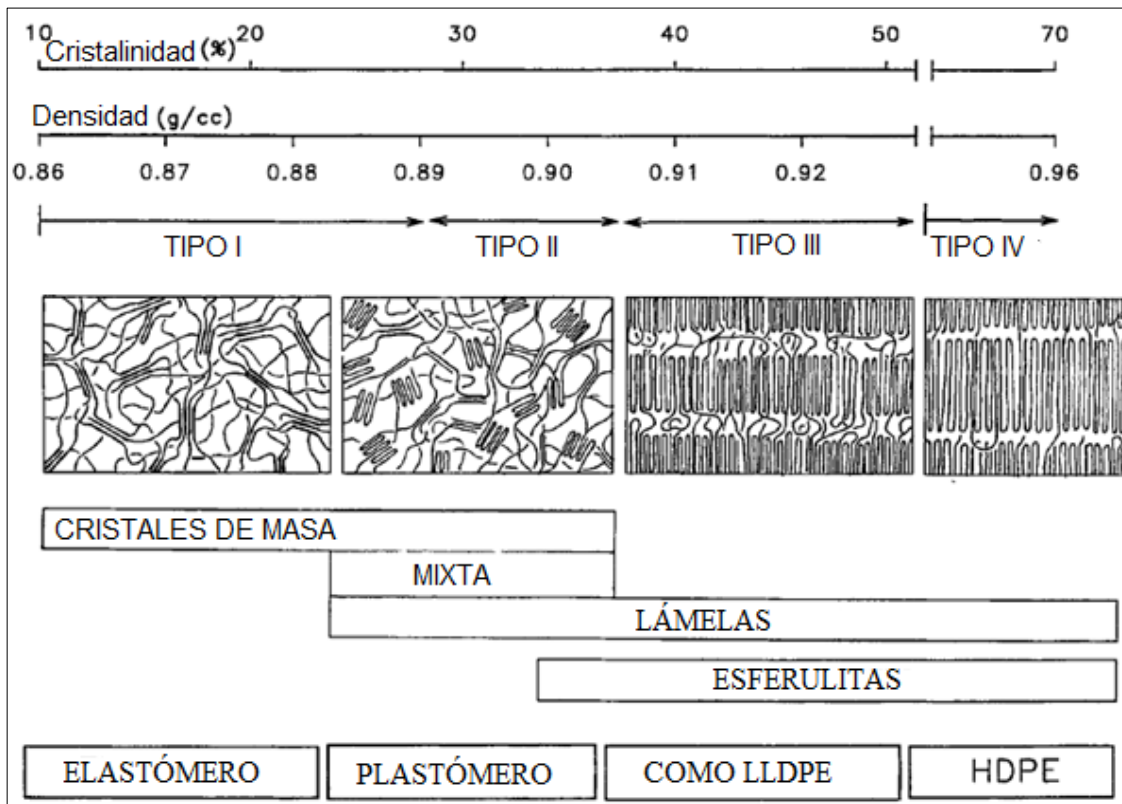


Figura 14: Ilustración esquemática para cuatro tipo de polímero CGCT o Engages [21]

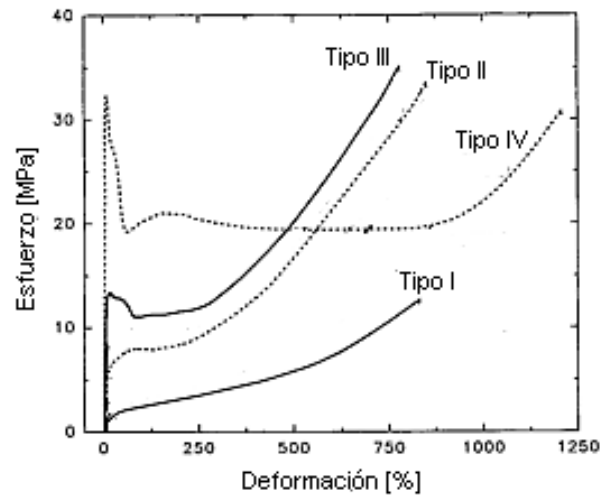


Figura 15: Curvas ingenieriles de esfuerzo - deformación de los tipos de comónómeros I, II, III y IV [21]

3. MATERIALES COMPUESTOS

Un material compuesto, se puede definir ampliamente como la mezcla de dos o más constituyentes o fases. Para acotar esta definición, se establecen tres criterios que deben satisfacerse para asegurar que el material referido corresponde a un material compuesto [22]:

- Los constituyentes deben estar presentes en una proporción razonable, generalmente mayor al 5% en peso, aunque hay excepciones.
- Las fases constituyentes deben tener propiedades diferentes, lo que hace que las propiedades del material compuesto sean notablemente diferentes a las de los constituyentes.
- Estar fabricado por la combinación íntima de los componentes por diversos medios. Así, una aleación con dos estructuras de fase que es producida durante la solidificación desde fundido homogéneo, o es una subconsecuencia de un tratamiento térmico en estado sólido, no es considerado un material compuesto.

Respecto a la composición de estos materiales, se encuentran formados por una fase continua, que corresponde a la matriz, y una discontinua, que refuerza y fortalece a la primera. La matriz, puede ser cerámica, metálica o polimérica; estas últimas pueden ser naturales, como la madera, o sintéticas, como los plásticos comerciales. El material utilizado como refuerzo o relleno en general es más duro, resistente y rígido que la matriz. Ejemplos de tipos de materiales compuestos se muestran en la figura 16, en donde el relleno puede presentarse en diferentes formas.

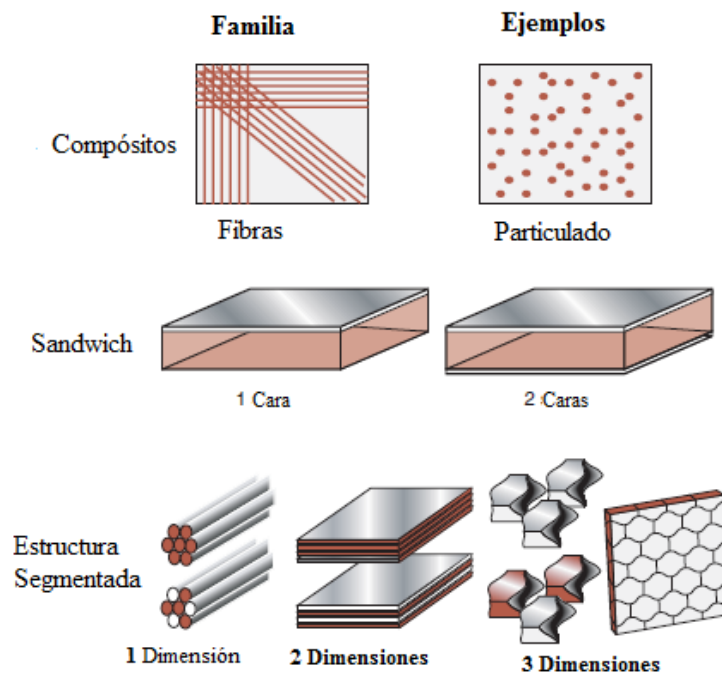


Figura 16: Diferentes configuraciones de materiales compuestos [1]

Estas diferentes configuraciones determinan las propiedades del material compuesto, que también se ve afectado por la fracción volumétrica del refuerzo, la distribución en la matriz y la adhesión entre las fases.

Materiales compuestos reforzados con partículas

Reforzar matrices con partículas permite obtener cambios en las propiedades a bajos volúmenes de cargas, sin sacrificar el procesamiento, el costo, ni aumentar considerablemente el peso del material [10]. Además, por la distribución de las partículas, se entiende que sus propiedades son isotrópicas.

Dependiendo del tamaño de las partículas, se tienen las siguientes clasificaciones para este tipo de materiales compuestos [9]:

- Nanocompósitos. El tamaño de las partículas se considera en el rango nanométrico, que varía desde 0,1 nm a 100 nm.
- Microcompósitos. El tamaño de las partículas se considera en el rango micrométrico, que varía desde 100 nm a 250 μm .

Efecto de las características de las partículas de refuerzo en las propiedades mecánicas.

Existen dos atributos de las partículas de refuerzo que impactan en las propiedades mecánicas de un material compuesto [9]. Estos son:

- a) Química de la partícula de relleno.** Este factor contribuye por la interacción de la partícula con las cadenas de polímero. Estas interacciones pueden ser definidas como fuerzas de Van der Waals o interacciones específicas, como enlaces covalentes.

Por otro lado, pero en la misma categoría, se tiene el efecto de la interacción de las partículas entre sí. Si esta es fuerte, las partículas tenderán a agregarse comportándose como inclusiones más grandes que como partículas nanométricas independientes, pudiendo llegar incluso a formar poros entre estos aglomerados, favoreciendo el comportamiento frágil del material en tracción.

El último efecto importante de este atributo, es que las propiedades mecánicas de las partículas relativas a la de la matriz definen las restricciones locales al aplicar un esfuerzo.

- b) Forma y tamaño de la partícula.** En general, la relación de superficie a volumen de las partículas de relleno es primordial. Esta proporción, indica la cantidad de región de interface entre la partícula y el polímero comparada con el volumen total del material. Maximizar la interface aumenta el potencial de definición de nuevas propiedades en el material compuesto.

Existen variados estudios que demuestran que la inclusión de partículas en matrices termoplásticas produce diversos cambios en las propiedades mecánicas. Estos efectos son diferentes para nano y microcompósitos, dependientes de la concentración de relleno y del tipo de matriz [4] [9] [23-24], por lo tanto en el análisis existen diferentes factores a considerar para entender el comportamiento mecánico de estos materiales.

Propiedades mecánicas de materiales compuestos de matriz termoplástica

El interés por incluir partículas rígidas a materiales termoplásticos, consiste en rigidizar y mejorar algunas propiedades con el precio, la mayoría de las veces, de empeorar otra. Diversos estudios plantean que es posible aumentar el módulo de Young y que se obtiene una disminución en el alargamiento, mientras que los resultados para la resistencia a la tracción son variables y muy dependientes de la adhesión de las partículas con la matriz [7] [10] [23].

Por todos los factores que interactúan entre sí cuando un material está en servicio, se hace difícil modelar matemáticamente el cambio en las propiedades mecánicas que presentará un compuesto. Sin embargo, se han propuesto diferentes modelos que ajustan las propiedades resultantes de estos materiales [23] [25], siendo el más popular para evaluar el cambio en el módulo de Young el modelo de Halpin – Tsai para materiales reforzados con fibras y partículas en bajos porcentajes, usualmente menor al 10% en volumen. Este modelo clásico relaciona el módulo elástico del material compuesto (E_c) y de la matriz (E_m) de la siguiente forma:

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + (L/t) \cdot f_p \cdot \eta}{1 - f_p \cdot \eta} \quad (11)$$

$$\eta = \frac{(E_p/E_m) - 1}{(E_p/E_m) + 2 \cdot (L/t)} \quad (12)$$

Donde f_p es la fracción de partículas en volumen, L/t es la razón de aspecto (que depende de la forma de la partícula), E_p y E_m son el modulo elástico de la partícula y la matriz respectivamente.

Lo principal que asume este modelo es que:

- Las partículas y la matriz son linealmente elásticas
- Se predice el módulo de elasticidad longitudinal
- Existe adhesión perfecta entre las partículas y el polímero
- La distribución de partículas en la matriz es uniforme

Otro modelo más moderno [10], basado en el desarrollado por Dzenis [26], plantea que la agregación primaria es la responsable del aumento en el módulo de Young en este tipo de materiales. Este modelo propone a la agregación primaria del nano relleno como mecanismo de reforzamiento.

Se considera a cada inclusión en el material como el conformado las partículas más la matriz restringida, como muestra la figura 17.

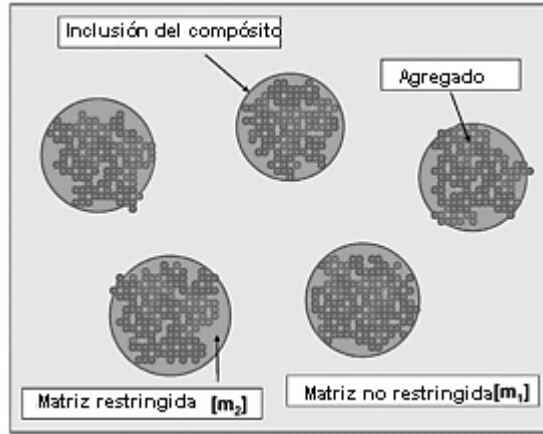


Figura 17: Representación esquemática de un nanocompuesto con agregación primaria [10]

Como estas inclusiones tienen aglomerados de formas tridimensionales complejas, y el reforzamiento depende de esta geometría, se propone un nuevo parámetro de interés, α , que relaciona la tasa de matriz restringida (m_2) con la fracción de volumen de relleno V , donde lo que importa es el promedio de matriz restringida [10].

$$\alpha = \frac{m_2}{V} \quad (13)$$

Este parámetro se aplica posterior a los resultados obtenidos, ajustándose de la mejor manera a los resultados experimentales, pudiendo así predecir otros posteriores. Además, en ausencia de agregación secundaria, α es la constante de proporcionalidad entre la fracción de matriz restringida y el contenido de relleno.

Matemáticamente, el módulo de Young del material compuesto queda definido como:

$$E_c = \frac{9KG}{3K + G} \quad (14)$$

Donde K , módulo de compresión y G , módulo de corte del material compuesto se definen como:

$$K = K_m + \frac{V'(K_f - K_m)}{1 + (1 - V')R_m(K_f - K_m) + R} \quad (15)$$

$$G = G_m + \frac{V'(G_f - G_m)}{1 + (1 - V')Q_m(G_f - G_m) + Q} \quad (16)$$

Donde los subíndices m y f corresponden a la matriz y relleno respectivamente. Además se tiene que V' corresponde al contenido en volumen de las inclusiones del compuesto.

$$V' = V(1 + \alpha) \quad (17)$$

$$R = \frac{\alpha}{1 + R_f(K_m - K_f)} \quad (18)$$

$$Q = \frac{\alpha}{1 + Q_f(G_m - G_f)} \quad (19)$$

$$K_i = \frac{E_i}{3 - 6\nu_i} \quad (20)$$

$$G_i = \frac{E_i}{2 + 2\nu_i} \quad (21)$$

En las dos últimas ecuaciones, el índice i se refiere a la matriz (m) o relleno (f). Para la matriz, el módulo elástico se evalúa experimentalmente, mientras que la razón de Poisson (ν) se adopta de la literatura, correspondiendo a 0,44 para los *Engage* [27], y a 0,46 para el HDPE [20].

4. ESTADO DEL ARTE: MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ TERMOPLÁSTICA

4.1. Compósitos poliméricos como sistemas antimicrobianos

Los polímeros pueden actuar como matrices de materiales utilizados como agentes antimicrobiales [3] [8]. Durante la última década, ha habido una cantidad muy considerable de *reviews* en el campo de materiales poliméricos con actividad antimicrobial [3 y referencias en él], que abarcan diferentes clasificaciones, características y capacidades. La actividad antimicrobial puede alcanzarse de diferentes maneras utilizando polímeros, como a través de la incorporación de agentes antimicrobiales, compuestos orgánicos e inorgánicos.

En la incorporación de compuestos orgánicos, la adición de partículas metálicas atrae interés por la facilidad de fabricación del material compuesto. El uso más popular corresponde a las partículas de plata, sin embargo, el uso de otros tipos de refuerzos, como ZnO, TiO₂ y cobre, también han cobrado atención, este último por su competitividad con la plata en el aspecto antimicrobial y menor costo. Por ejemplo, nanocompósitos de polietileno (PE) con concentraciones de plata de 5% en peso, mostraron un 99,99% de eficacia antibacterial luego de 24 horas comparado con el PE puro [28]. Al utilizar cobre como refuerzo en nanocompósitos de polipropileno (PP), con sólo un 1% en volumen se logró acabar con el 99,9% de bacterias, luego de 4 horas de contacto [29].

4.2. Propiedades mecánicas de compósitos poliméricos

Existen numerosos estudios de materiales compuestos de matrices poliméricas reforzadas con rellenos de alta razón de aspecto, como la sílice y los nanotubos de carbono, ya que su inclusión, a bajos porcentajes de carga, provoca un importante cambio en las propiedades mecánicas [4]. Los compósitos reforzados con partículas de bajas razón de aspecto (con formas esféricas, por ejemplo) han sido aparentemente pasados por alto, siendo que también son una importante clase de materiales compuestos, ya que permiten mantener el bajo costo, facilidad en los procesos de fabricación y tienen importancia científica y tecnológica [4] [10].

Discutir el impacto que tienen los diferentes tipos de refuerzos particulados en matrices poliméricas, se hace muy interesante para superar las limitaciones de ellas. En este contexto, los efectos más importantes de las partículas en las mejoras de las propiedades mecánicas, están íntimamente relacionados con las propiedades mecánicas intrínsecas, tamaño y forma del relleno, microestructura (dispersión del relleno dentro de la matriz), y la fuerza de las interacciones involucradas en las interfaces matriz – relleno y relleno – relleno [4] [9] [30 y referencias en él]. La importancia de cada uno de estos factores depende de la propiedad a considerar, siendo su impacto variable en cada una de ellas.

4.3. Módulo de Young

El módulo de Young puede ser mejorado con la adición de micro o nano partículas, si estas son mucho más rígidas que la matriz [4]. De los efectos más remarcables a considerar, se tienen:

- **Efecto del tamaño de partícula.** Estudios realizados con partículas esféricas vítreas y sílice de formas irregulares en matrices epóxicas, indican que existe un tamaño crítico de partícula para que el efecto de reforzamiento comience a ser significativo [31]. El efecto depende de la matriz y refuerzo utilizado, ya que para el mismo tipo de partículas (sílice) en matriz de poliamida, el efecto empieza a ser considerable a tamaños menores de relleno [32]. Además, se tiene un tamaño crítico donde el efecto reforzante deja de ser mejorado, para comenzar a empeorar. En un estudio de PE reforzado con cobre, se obtuvo que para nano partículas el módulo aumentó con la carga de cobre, teniéndose el efecto contrario para micro partículas [7].
- **Adhesión interfacial polímero – matriz.** Experimentalmente, se ha concluido que este aspecto tiene un pequeño efecto en el módulo elástico de los materiales compuestos particulados [4], sin embargo, existen estudios que muestran que aspectos que mejoran la adhesión de las partículas en la matriz, como injertos en las cadenas poliméricas, producen mejores resultados para el módulo de Young [33]. Este mecanismo, y otros como el enrollamiento de las cadenas del polímero en las nano partículas, o la agregación primaria de estas, se plantean como los responsables de generar mayor reforzamiento que los predichos por diferentes modelos los clásicos para el módulo elástico [10] [34], ya que mejoran la interacción de la partícula con la matriz.
- **Efecto de la carga.** Numerosos estudios muestran que el módulo crece con la carga de partículas [4] [24]. En particular, para matrices LLDPE, LDPE y HDPE reforzadas con cobre, se tiene que este efecto depende además del tamaño de partícula, como se mencionó anteriormente.

Respecto a los modelos teóricos que permiten reproducir y predecir los resultados experimentales del módulo elástico, estos han ido cambiando con el tiempo, llegando a tener diferentes consideraciones. Primeramente, modelos como los de Einstein [35] y Guth [36], sólo consideraron el porcentaje de carga de relleno y módulo de las fases. Modelos posteriores, como el de Halpin – Tsai y otros [4], comenzaron a considerar más parámetros, como la razón de aspecto del relleno y las razones de Poisson, por ejemplo. Debido al poco ajuste encontrado en diversos estudios por los modelos clásicos para los resultados experimentales del módulo, se tuvo que empezar a tener más consideraciones en las ecuaciones, discusión que hasta la actualidad ha tenido muchos matices. Mientras algunos estudios plantean la introducción de factores de corrección a las ecuaciones de modelos matemáticos específicos, determinados por características del relleno y consideraciones experimentales [25] [38], otros han centrado la discusión en torno al efecto de la orientación de las partículas o su interacción o deformación sufrida por la matriz. Todos estos aspectos hacen que las simplificaciones y aproximaciones de los modelos a considerar sea aún un tema complejo.

4.4. Resistencia a la tracción

Experimentalmente, se ha observado que esta propiedad disminuye con los aumentos del porcentaje de relleno y tamaño de partículas [4] [7], sin embargo, esto se relaciona con un

aspecto considerado primordial para esta propiedad, la adhesión interfacial. Ya que la transferencia efectiva del esfuerzo se produce en las áreas de interfaz relleno – matriz, se ha demostrado que mientras mejor es la adhesión, se alcanzan mejores resultados [24] [33]. Otro estudio, utilizando como matriz el caucho natural, mostró que esta adhesión no debe ser ni muy fuerte ni muy débil, ya que si es muy fuerte, la ruptura ocurre en la matriz cerca de la partícula; por el contrario si es muy débil, ocurre a más bajos esfuerzos [38].

4.5. Alargamiento a la ruptura

Si bien el alargamiento a la ruptura en tracción, o simplemente alargamiento, ve afectado por la adhesión interfacial entre las fases, se explica mejor en relación a la habilidad para deformarse del polímero, relacionado a su vez con la movilidad de las cadenas en tracción. Esto, además de depender fuertemente de la cristalinidad del polímero, en un compósito depende de la distancia entre las partículas de relleno, mientras menor es esta, menor alargamiento alcanzado [9] [39]. Se ha planteado que, respecto a una matriz pura, en un compósito no se puede obtener un aumento del alargamiento, dado que la naturaleza de la misma, bajo estas condiciones, no puede extenderse [8].

5. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

5.1. Materiales

En este capítulo se presentan las principales características de los materiales a utilizar. Se trabajó con tres matrices de polietileno de diferente topología, tres tipos de partículas de cobre a diferentes cargas volumétricas.

5.1.1. Matrices poliméricas

Para la preparación de los materiales compuestos se utilizaron las tres matrices poliméricas comerciales caracterizadas en la tabla 1.

Tabla 1: Características principales de las matrices comerciales utilizadas, según proveedor

Polímero	Proveedor	Cristalinidad total [%]	Densidad [gr/cm ³]	Módulo de Young [MPa]	Resistencia a la tracción [MPa]	Alargamiento [%]
HDPE	DOW	60 – 70	0,952	800 – 1500	13	> 400
Engage 1: HM 7289	DOW	27,5	0,893	55 - 120	3,7	200
Engage 2: HM 7387	DOW	< 20%	0,872	6,5 - 7	9,1	810

5.1.2. Rellenos de cobre

Se escogieron tres tipos diferentes de polvos de cobre con las notaciones 1,2 y 3. La tabla 2, muestra en resumen las principales características de cada tipo de partícula de cobre.

Tabla 2: Resumen de las características partículas de cobre

Proveedor	Nº	Denominación	Forma	Tamaño	Módulo de Young [GPa] [26]
Skyspring Nanomaterials Inc.	1	Submicrométricas	Esférica	300 nm a 1 µm	129,8
Atlantic Equipment Engineers.	2	Micrométricas	Laminar	1 a 5 µm	
Suzhou Canfuo Nanotechnology Co.	3	Nanométricas	Esféricas	60 a 600 nm	

5.2. Métodos

Todos los procedimientos de laboratorio indicados en las secciones 5.2.1, 5.2.2, 5.2.3 y 5.2.5 fueron realizados en las máquinas referidas localizadas en el Laboratorio de Ingeniería de Polímeros de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

5.2.1. Obtención de materiales compuestos

Los materiales compuestos de las matrices referidas, se prepararon como mezclas a través de la técnica de mezclado en fundido en atmósfera inerte de N₂, utilizando el mezclador *Internal Mixer* Brabender Plasticorder. Esta máquina es un instrumento designado para trabajar sustancias de flujo libre bajo la influencia de la temperatura y esfuerzos de corte.

Para el motor de una máquina, se tiene la relación (22) para las revoluciones de giro (ω) del eje, potencia (P) y torque (T):

$$T \cdot \omega = P \quad (22)$$

En donde normalmente varía la velocidad angular para mantener el torque constante. Sin embargo, lo interesante del Brabender Plasticorder, es que permite trabajar a velocidad angular constante, variando el torque del motor y la potencia. Los valores de torque (y temperatura de trabajo) son medidos y transmitidos a un monitor como gráficos en el tiempo, lo que permite controlar el ensayo directamente en tiempo real.

Antes de utilizar esta máquina, se debió preparar los componentes de la mezcla por separado. Como se trabajó con capacidad total de 35 [cc] de material. Entonces, para la preparación de cada mezcla se tiene:

$$C_m + C_r = 35 \text{ [g]} \quad (23)$$

En donde C_m es la cantidad de la matriz y C_r es la cantidad de polvos de cobre, ambos valores medidos en gramos en una balanza.

El porcentaje en peso del material de refuerzo (%p/p) se define primero para facilitar el trabajo experimental, con esto C_r queda definido como:

$$C_r = 35 \cdot \%p/p \text{ [g]} \quad (24)$$

Por lo tanto, para C_m se tiene:

$$C_m = 35 - C_r \text{ [g]} \quad (24)$$

En este estudio se trabajó con 5 y 10 de porcentaje en peso de relleno sobre las tres matrices. Para las partículas nanométricas además se trabajó con 17 y 29% en peso sobre todas las matrices.

Además de conocer el porcentaje en peso del material de relleno, se debió calcular la fracción en volumen (%v/v) del mismo, obtenido por:

$$\%v/v = \frac{\frac{\%p/p \cdot 35}{\rho_{Cu}}}{\left(\frac{\%p/p \cdot 35}{\rho_{Cu}} + \frac{(1 - \%p/p) \cdot 35}{\rho_{matriz}}\right)} \cdot 100 \quad (25)$$

Donde ρ_{Cu} y ρ_{matriz} corresponden densidad del cobre y de la matriz respectivamente. Además se agregó una pequeña cantidad de antioxidante a la mezcla.

Finalmente, todas las mezclas de materiales compuestos realizadas se muestran en la tabla 3. Cabe destacar que para cada matriz se preparó un blanco, es decir, una mezcla sin relleno de cobre pero sometida a los mismo procedimientos que los otros materiales, esto para poder comparar los resultados.

Tabla 3: Muestras de materiales compuestos a realizar

Nº muestra	Matriz	Tipo de partícula	%v/v Cu
1	HDPE	-	0
2		Nº1	0,58
3			1,22
4		Nº2	0,58
5			1,22
6		Nº3	0,55
7			1,22
8			2,00
9			4,00
10	Engage 1	-	0
11		Nº1	0,55
12			1,15
13		Nº2	0,55
14			1,15
15		Nº3	0,55
16			1,15
17			2,00
18			4,00
19	Engage 2	-	0
20		Nº1	0,53
21			1,12
22		Nº2	0,53
23			1,12
24		Nº3	0,53
25			1,12
26			2,00
27			4,00

Una vez obtenida la cantidad de cada componente de la mezcla, se calentó el Brabender a 170°C y 190°C al trabajar con un *Engage* y HDPE respectivamente. Esta temperatura se mantuvo constante durante el ensayo. Posteriormente se configuró la velocidad y tiempo de la máquina como muestra la tabla 4.

Tabla 4: Configuración de la velocidad y tiempo del Brabender

Etapas	Velocidad [RPM]	Tiempo [min]
Carga. Se ingresa todo el material a la máquina.	12	2
Mezclado de la matriz y el relleno. Se debe accionar la manguera de N ₂	110	10
Decaimiento de la velocidad	Variable: 110 – 2	2
Limpieza. Se retira todo el material de la máquina.	2	15

Al finalizar, toda la mezcla se retiró de la máquina e inmediatamente se presionó en una prensa para obtener muestras planas.

5.2.2. Obtención de probetas planas

Primero se debió cortar las muestras obtenidas en pequeños trozos, que se acomodaron de manera uniforme sobre una placa de acero cubierta con un film, y dentro de un marco cuadrado de acero de espesor de 1 [mm]. Sobre esta configuración, se colocó una placa de acero y un film de la misma forma que la base, y se llevó a la prensa “Industria HP” a la misma temperatura de trabajo utilizada en el Brabender, según la matriz.

Se presionó el conjunto durante tres minutos y posteriormente se enfrió accionando las mangueras internas de agua. Cuando la temperatura de la placa inferior alcanzó los 70 °C, se retiró la lámina. Este último proceso dura cuatro minutos aproximadamente.

Se utilizó el molde para generar probetas planasⁱ que muestra la figura 18. Este se presionó contra la lámina de material utilizando una prensa en frío.

ⁱ Según la ASTM D883 adecuada para estos materiales.

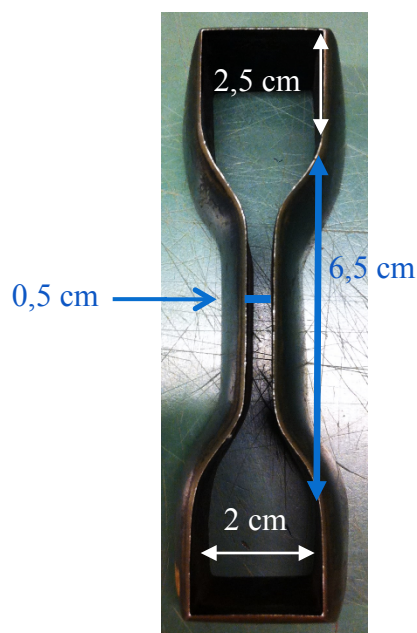


Figura 18: Fotografía del molde de las probetas con sus respectivas medidas.

5.2.3. Realización de los ensayos de tracción

Estos ensayos se realizaron con el dinamómetro electrónico digital Modelo D 500. Respecto a las condiciones de trabajo, fueron a temperatura ambiente, entre 16 – 20°C, y humedad relativa entre 40- 45%. La velocidad de los ensayos fue de 50 [mm/min], y se ensayaron como mínimo cuatro probetas de cada muestra.

5.2.4. Distribución del cobre en la matriz los materiales compuestos.

Para observar la dispersión del cobre en la matriz, se obtuvieron fotografías en el microscopio electrónico de barrido disponible en el Departamento de Geología de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

Se observó el perfil de tiras de material fracturadas. Para esto, se congelaron tiras de 1 cm de ancho de las láminas de 1 mm de espesor, obtenidas como indica la sección 5.2.2. Se sumergieron en nitrógeno líquido por unos minutos y se quebraron inmediatamente al retirarlas. Los materiales compuestos observados fueron seis:

- i. HDPE + 2%v/v Cu N⁰³
- ii. HDPE + 4%v/v Cu N⁰³
- iii. *Engage 1* + 2%v/v Cu N⁰³
- iv. *Engage 1* + 4%v/v Cu N⁰³
- v. *Engage 2* + 2%v/v Cu N⁰³
- vi. *Engage 2* + 4%v/v Cu N⁰³

5.2.5. Estudio de termo gravimetría: obtención de curvas TGA

Se obtuvieron las curvas TGA de cada material en el equipo TG 209 marca Netzsch y en atmósfera inerte de N₂. Lo primero que se hizo fue programar el gas de trabajo y luego se configuró la masa del crisol a utilizar para portar la muestra.

Para preparar la muestra utilizada en el equipo, se tomó parte de las láminas preparadas en la sección 5.2.2, y con una perforadora se obtuvieron discos de entre 22 y 27 miligramos.

Respecto a las características del ensayo, este se inició en 30°C y la temperatura aumentó hasta los 600°C a razón de 20 [°C/min]. Se esperó hasta que el equipo alcanzara una temperatura menor a 50°C para retirar el crisol con los residuos del ensayo.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Caracterización de materiales

En esta sección se presentan los principales resultados de diferentes ensayos, que caracterizan de diferente forma las matrices y partículas de cobre utilizadas en este trabajo.

Para las tres matrices puras se obtuvo, por medio de cromatografía de permeación de geles, en el laboratorio de Ingeniería de Polímeros de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, los datos de M_w , M_n y polidispersidad (tabla 5).

Tabla 5: Distribuciones de peso M_w , M_n y polidispersidad para las matrices poliméricas puras.

Polímero	M_w [$\frac{g}{mol}$]	M_n [$\frac{g}{mol}$]	Polidispersidad
HDPE	131.000	15.800	8,3
Engage 1	173.000	71.000	2,4
Engage 2	142.000	78.000	1,8

Respecto a las partículas de cobre, las figuras 19, 20 y 21, muestran fotografías de microscopía electrónica de barrido que permiten dimensionar su tamaño y observar su forma.

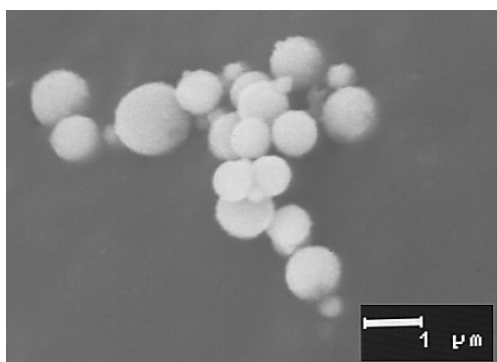


Figura 19: Imagen de microscopía electrónica de las partículas de cobre N°1

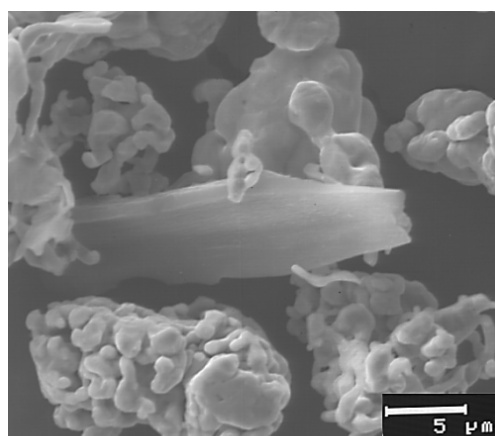


Figura 20: Imagen de microscopía electrónica de aglomerados de partículas de cobre N°2.

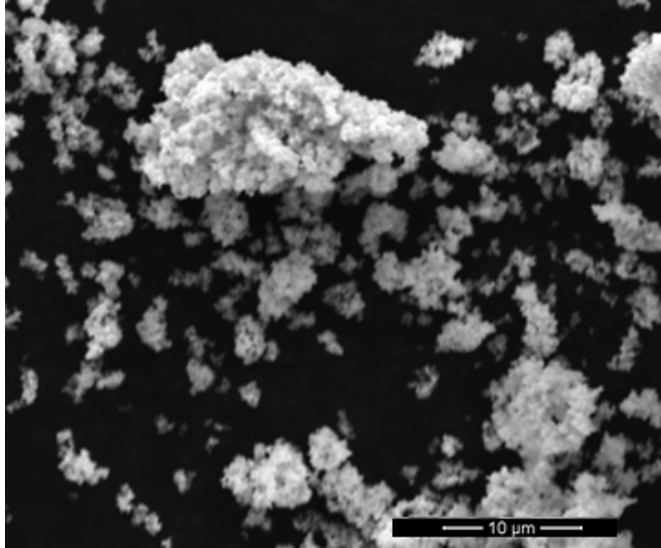


Figura 21: Imagen de microscopía electrónica de aglomerados de las partículas de cobre N°3.

6.2. Comportamiento de los materiales durante el mezclado en fundido

Para estudiar el comportamiento de los materiales compuestos durante el mezclado en fundido, lo que se analizó específicamente fue la evolución del torque durante el tiempo que duró el ensayo.

Lo primero que se observa en las figuras 22, 24 y 26, es que para todas las mezclas se puede distinguir claramente las diferentes etapas del proceso de mezclado:

- **Etapas de carga (hasta los 4 minutos):** El torque aumenta principalmente porque el polímero ingresa en forma de *pellet*. Alcanza un máximo y luego comienza a descender, cuando el material se ha fundido. Es irregular ya que no todas las cargas para el mezclado resultan iguales.
- **Etapas de mezclado (entre los 4 y 14 minutos):** El torque se estabiliza y tiene pocas variaciones. Esto se atribuye a que se trabaja con la matriz fundida a revoluciones y temperatura constantes. El torque promedio de esta etapa es el que es calculado y analizado en esta sección.
- **Etapas de limpieza (14 minutos al final del ensayo):** Lo primero que ocurre (entre los 14 y 16 minutos) es la disminución de las revoluciones de giro, lo que conlleva a la disminución del torque. Las variaciones posteriores dependen de cómo se realizó la limpieza.

-

6.2.1. Materiales de HDPE

La figura 22, muestra las curvas torque versus tiempo para los materiales de HDPE durante todo el mezclado durante la fabricación del material. Además, se advierte que el agregar cobre al HDPE puro estabiliza la curva de torque durante el mezclado, haciéndola más constante y con menos variaciones.

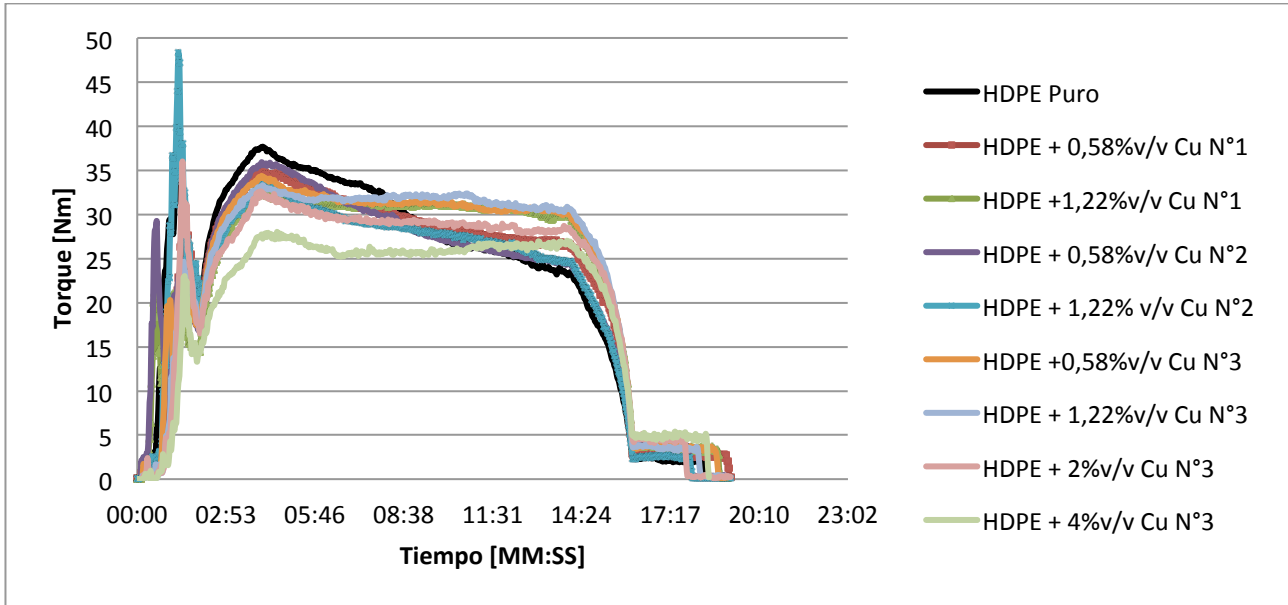


Figura 22: Tiempo vs Torque de ensayo para el HDPE

Como se observa en la tabla 6 y en la figura 23, existe una disminución del torque promedio durante el proceso de mezclado con la inclusión de cobre. A bajos porcentajes de carga, las partículas de cobre micrométricas provocan los mayores descensos en el torque estacionario. Cuando la carga es máxima, 4%v/v de Cu nanométrico, se alcanza el mayor descenso respecto a la matriz pura, un 18%.

Tabla 6: Resultados de torque promedio de la etapa de mezclado para los materiales de HDPE

Mezcla	Torque promedio [Nm]
HDPE Puro	32,1
HDPE+ 0,58%v/v Cu N°1	29,8
HDPE + 1,22%v/v Cu N°1	31,0
HDPE+ 0,58%v/v Cu N°2	29,1
HDPE + 1,22%v/v Cu N°2	28,4
HDPE+ 0,58%v/v Cu N°3	31,4
HDPE + 1,22%v/v Cu N°3	31,7
HDPE + 2%v/v Cu N°3	29,3
HDPE + 4%v/v Cu N°3	26,2

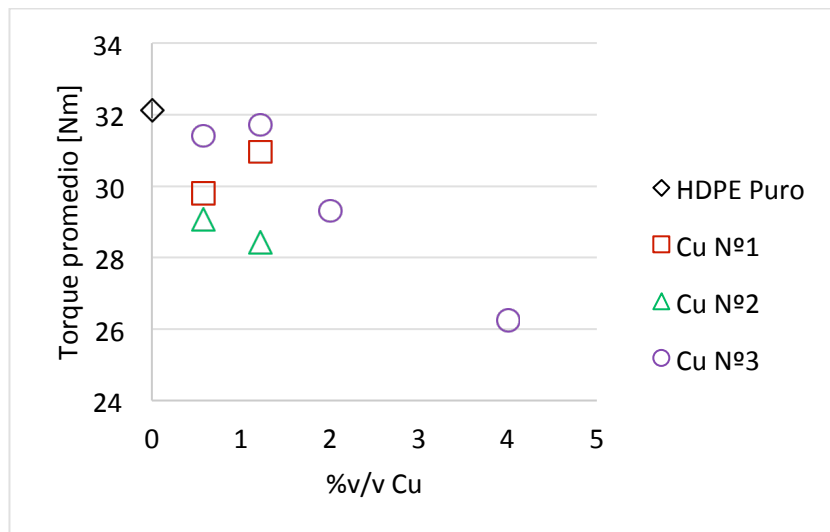


Figura 23: Torque promedio de la zona de mezclado para los materiales de HDPE

6.2.2. Materiales de Engage 1

La figura 24, muestra las curvas torque versus tiempo para los materiales de Engage 1 durante todo el mezclado durante la fabricación del material.

En los resultados para los materiales compuestos de esta matriz (tabla 7 y figura 25), se observa que el torque estacionario de la etapa de mezclado disminuye con la inclusión de cobre. Para las menores cargas, las partículas de Cu micrométrico provocan los mayores descensos. Si la carga aumenta al 2%v/v, se obtiene la menor disminución de torque respecto a la matriz pura, alcanzando un 13% de diferencia.

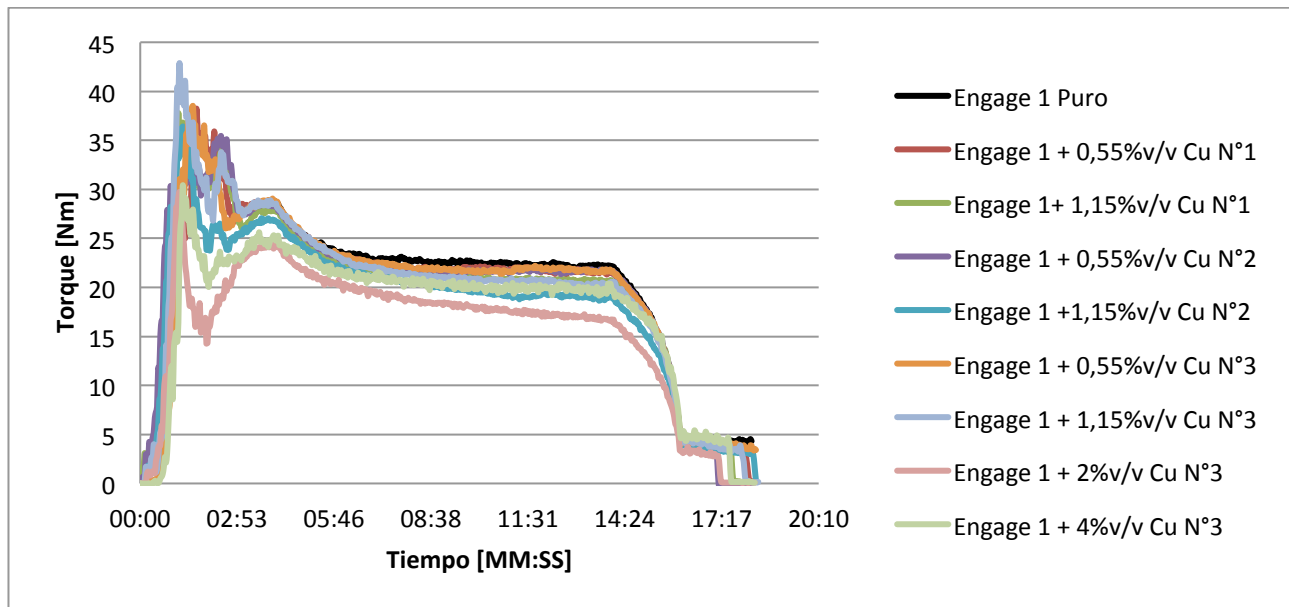


Figura 24: Torque vs Tiempo de ensayo para el Engage 1

Tabla 7: Resultados de torque promedio de la etapa de mezclado para los materiales de *Engage 1*

Mezcla	Torque promedio [Nm]
Engage 1 Puro	23,1
Engage1 + 0,55%v/v Cu N°1	22,6
Engage1 + 1,15%v/v Cu N°1	21,8
Engage1 + 0,55%v/v Cu N°2	20,5
Engage1 + 1,15%v/v Cu N°2	20,7
Engage1 + 0,55%v/v Cu N°3	22,7
Engage1 + 1,15%v/v Cu N°3	21,9
Engage1 + 2%v/v Cu N°3	18,8
Engage1 + 4%v/v Cu N°3	20,8

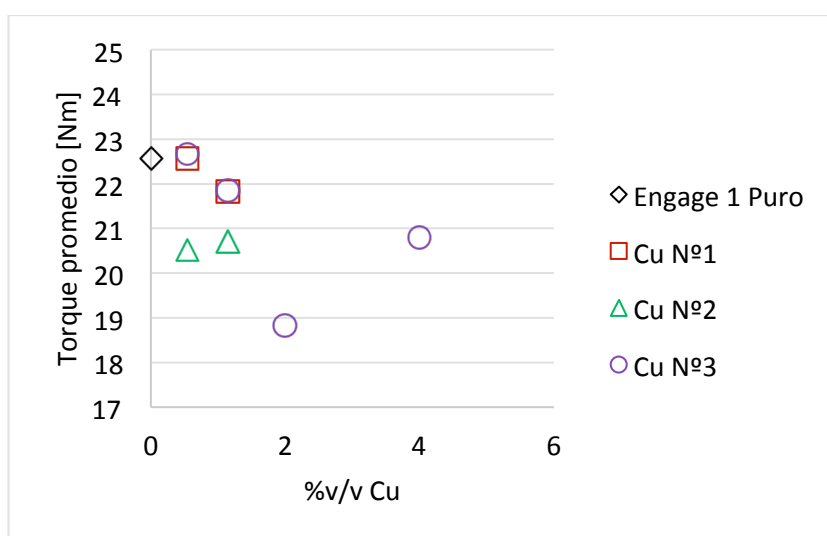
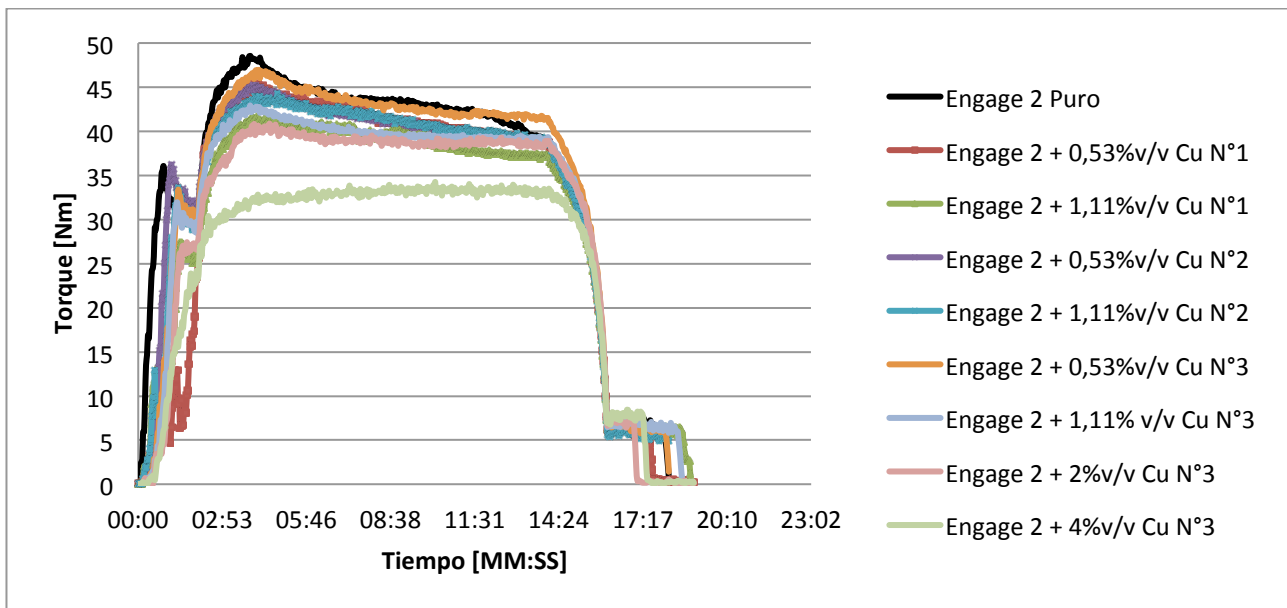


Figura 25: Torque promedio de la zona de mezclado para los materiales de *Engage 1*

6.2.3. Materiales de *Engage 2*

La figura 26, muestra las curvas torque versus tiempo para los materiales de *Engage 2* durante todo el mezclado durante la fabricación del material.



26: Tiempo vs Torque de ensayo para el Engage 2

En los resultados para los materiales compuestos de esta matriz (tabla 8 y figura 27), se observa que el torque estacionario de la etapa de mezclado disminuye con la inclusión de cobre. Para las menores cargas, las partículas de mayor tamaño (sub y micrométricas) provocan los menores descensos, al aumentar la carga el torque sigue disminuyendo hasta llegar a una diferencia del 23% respecto a la matriz pura.

Tabla 8: Resultados de torque estacionario de cada muestra para el Engage 2

Mezcla	Torque promedio [Nm]
Engage 2 Puro	43,2
Engage 2 + 0,53%v/v Cu N°1	41,4
Engage 2 + 1,11%v/v Cu N°1	39,3
Engage 2 + 0,53%v/v Cu N°2	41,0
Engage 2 + 1,11%v/v Cu N°2	41,2
Engage 2 + 0,53%v/v Cu N°3	43,2
Engage 2 + 1,11%v/v Cu N°3	43,0
Engage 2 + 2%v/v Cu N°3	39,0
Engage 2 + 4%v/v Cu N°3	33,1

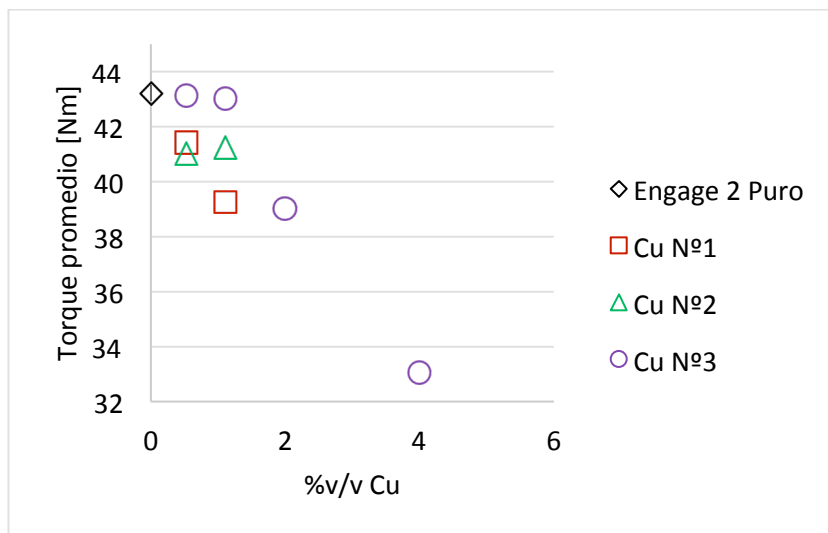


Figura 27 Torque promedio de la zona de mezclado para los materiales de *Engage 2*

Comparando todas las matrices puras, se tiene que los mayores valores de torque son alcanzados para los materiales de matriz de *Engage 2*, lo siguen los materiales de HDPE y los valores más bajos corresponden a los materiales de *Engage 1*. Esto está relacionado con la viscosidad de los materiales, mientras más viscosos, mayores esfuerzos de corte generados en el mismo, manteniendo las revoluciones constantes.

Como ya se mencionó, la viscosidad depende de varios factores para los polímeros en fundido, en particular disminuye considerablemente con la temperatura. Como los materiales de HDPE se trabajaron a mayor temperatura, 190°C versus los 170°C con que se trabajaron los *Engage*, queda aparte en la comparación con los otros materiales.

Respecto a los *Engage*, se tiene que el *Engage 1* tiene un M_w de 173.000 [g/mol], que es mayor al M_w del *Engage 2*, correspondiente a 131.000 [gr/mol]. Por esto, se esperaría que el primero fuera más viscoso, y por ende que alcanzara mayores valores de torque al ser trabajados bajo las mismas condiciones. Como esto no ocurrió, se realizaron ensayos en un Melt Flow Indexer, para obtener el índice de fluidez de las matrices puras (M.F.I). Estos resultados se muestran en la tabla 9.

Tabla 9: Índices M.F.I de las matrices poliméricas puras

Matriz	M.F.I [g/10 min]
HDPE	0,47
<i>Engage 1</i>	0,32
<i>Engage 2</i>	0,18

Entonces, que mayores valores de torque se alcancen para el *Engage 2* que el 1, se relaciona con los M.F.I de estas matrices puras. Mientras mayor el M.F.I, mayor es el torque alcanzado, dando cuenta de la alta fricción interna que existe en el material.

Respecto a los materiales compuestos, para todos se obtuvo una disminución del torque promedio respecto a las matrices puras, lo que indica que la viscosidad disminuyó con la inclusión de cobre. Para analizar esto, se realizó el mismo ensayo que con las matrices puras para medir el M.F.I de los materiales compuestos que registraron las mayores bajas en el torque para cada matriz, cuyos resultados se muestran en las tablas 10, 11 y 12 y figuras 28, 29 y 30.

Tabla 10: Resultados de M.F.I de materiales compuestos de HDPE

Mezcla	M.F.I [g/10 min]
HDPE Puro	0,47
HDPE + 1,22%vv Cu N°1	0,51
HDPE + 1,22%vv Cu N°2	0,57
HDPE + 1,22%vv Cu N°3	0,49
HDPE + 4%vv Cu N°3	0,44

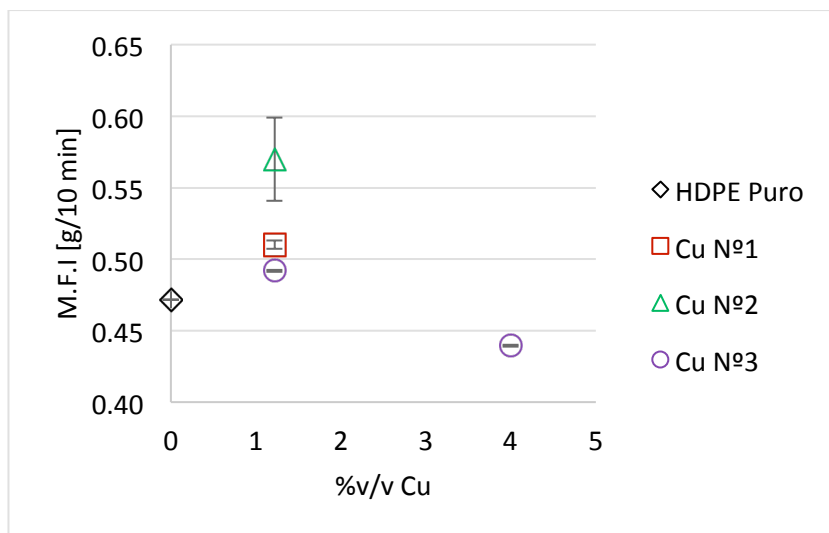


Figura 28: M.F.I de materiales compuestos de HDPE vs % de relleno de cobre

Tabla 11: Resultados de M.F.I de materiales compuestos de Engage 1

Mezcla	M.F.I [g/10min]
Engage 1 Puro	0,32
Engage 1 + 1,14%vv Cu N°1	0,41
Engage 1 + 1,14%vv Cu N°2	0,37
Engage 1 + 2%vv Cu N°3	0,38
Engage 1 + 4%vv Cu N°3	0,27

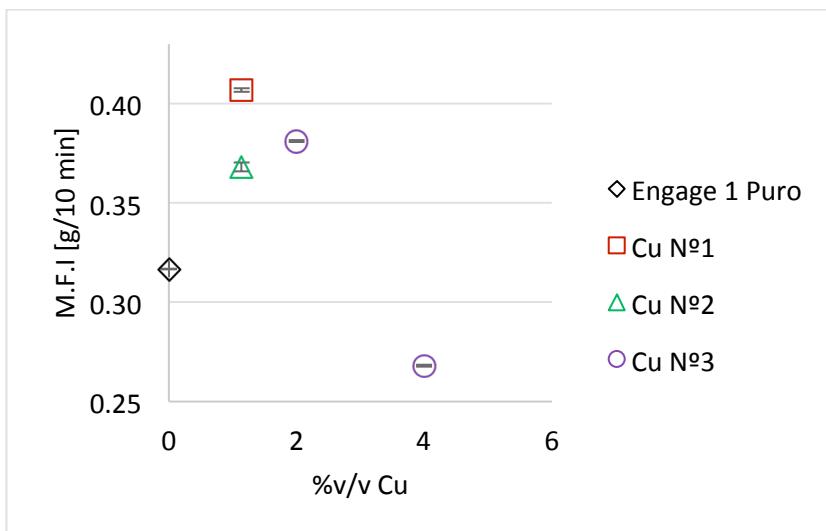


Figura 29: M.F.I de materiales compuestos de *Engage 1* vs % de relleno de cobre

Tabla 12: Resultados de M.F.I de materiales compuestos de *Engage 2*

Mezcla	M.F.I [g/10 min]
Engage 2 Puro	0,18
Engage 2 + 1,12%vv Cu N°1	0,22
Engage 2 + 1,12%vv Cu N°2	0,23
Engage 2 + 1,12%vv Cu N.3	0,16
Engage 2 + 2%vv Cu N°3	0,16
Engage 2 + 4%vv Cu N°3	0,19

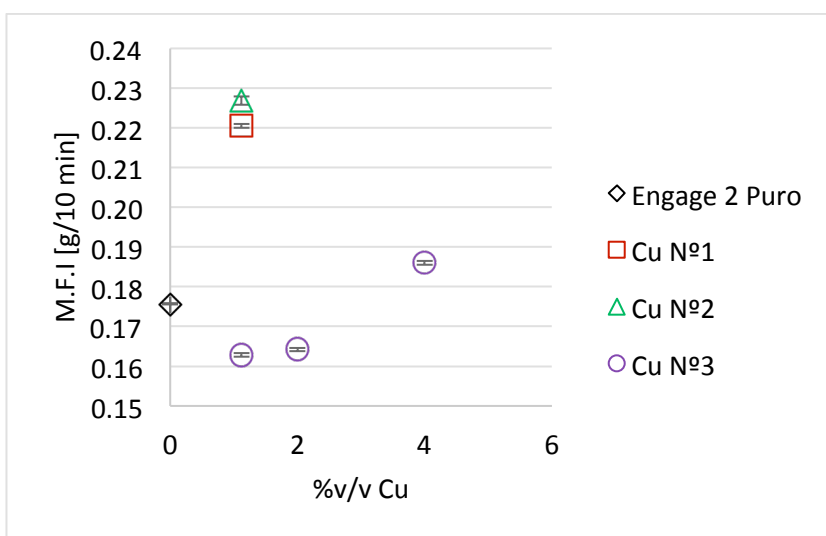


Figura 30: M.F.I de materiales compuestos de *Engage 2* vs % de relleno de cobre

Como se observa en los resultados obtenidos para los M.F.I, este tiende a aumentar para bajos porcentajes de cobre, pero no de la manera drástica que cambia el torque durante el mezclado. Esta diferencia radica en que el ensayo de M.F.I el material se somete a bajas deformaciones, en cambio el mezclado ocurre a altos esfuerzos de cizalla, factor que afecta la viscosidad de los materiales.

Para ambos ensayos, mezclado en fundido y M.F.I, se aprecia la tendencia al aumento de la fluidez de los materiales con la inserción del cobre. Esto se puede atribuir principalmente a dos fenómenos:

- i) Degradación del material. Esto implicaría la ruptura de las cadenas del polímero, lo que resultaría en el empeoramiento de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos respecto a la matriz pura.
- ii) Deslizamiento de las cadenas del polímero en las partículas metálicas. Esto se debería principalmente a la nula interacción de las partículas con el polímero, haciendo que las cadenas resbalen disminuyendo la fricción interna del material, resultando en una baja de viscosidad.

Si bien el comportamiento en fundido de los materiales difiere mucho de su comportamiento en estado sólido, el procesamiento de los materiales define su desempeño en servicio. Por lo tanto, si efectivamente el material se ha degradado, esto se debería observar en las propiedades mecánicas.

6.3. Distribución del relleno de cobre en las matrices

En esta sección se presentan los resultados de los análisis SEM realizados según lo señalado en la sección 5.2.4. En total se analizaron dos muestras de cada matriz, para los materiales con las mayores cargas de cobre, ya que a menores cargas no es posible ver la distribución del cobre en las matrices por medio de este tipo de microscopía.

Respecto al tipo de partícula de relleno de los materiales, se escogieron las partículas nanométricas (Cu N°3) ya que, según los registros, parecen ser las que producen efectos más interesantes en los compósitos.

Cabe destacar que en los espectrogramas realizados para analizar químicamente las muestras, se puede observar un máximo muy alto, que corresponde al oro utilizado en las muestras.

6.3.1. Materiales de HDPE

La distribución de las partículas de cobre nanométricas de los materiales con fracciones volumétricas 2%v/v y 4%v/v en la matriz de HDPE se muestra en las figuras 31 y 33 respectivamente. En la primera figura, se observa una estructura tipo “panal de abejas” y altamente fibrosa, macro morfología característica de la superficie fracturada de este material y

las condiciones de fractura [2]. Cada espacio se atribuye a inclusiones de cobre que quedaron en la otra cara (perfil) de la probeta fracturada y a su complemento resultante en la preparación de las muestras (figura 34)

Para un 2%v/v de carga, se observan inclusiones pequeñas menores a 2 μm (figura 31) y una distribución homogénea del relleno metálico.

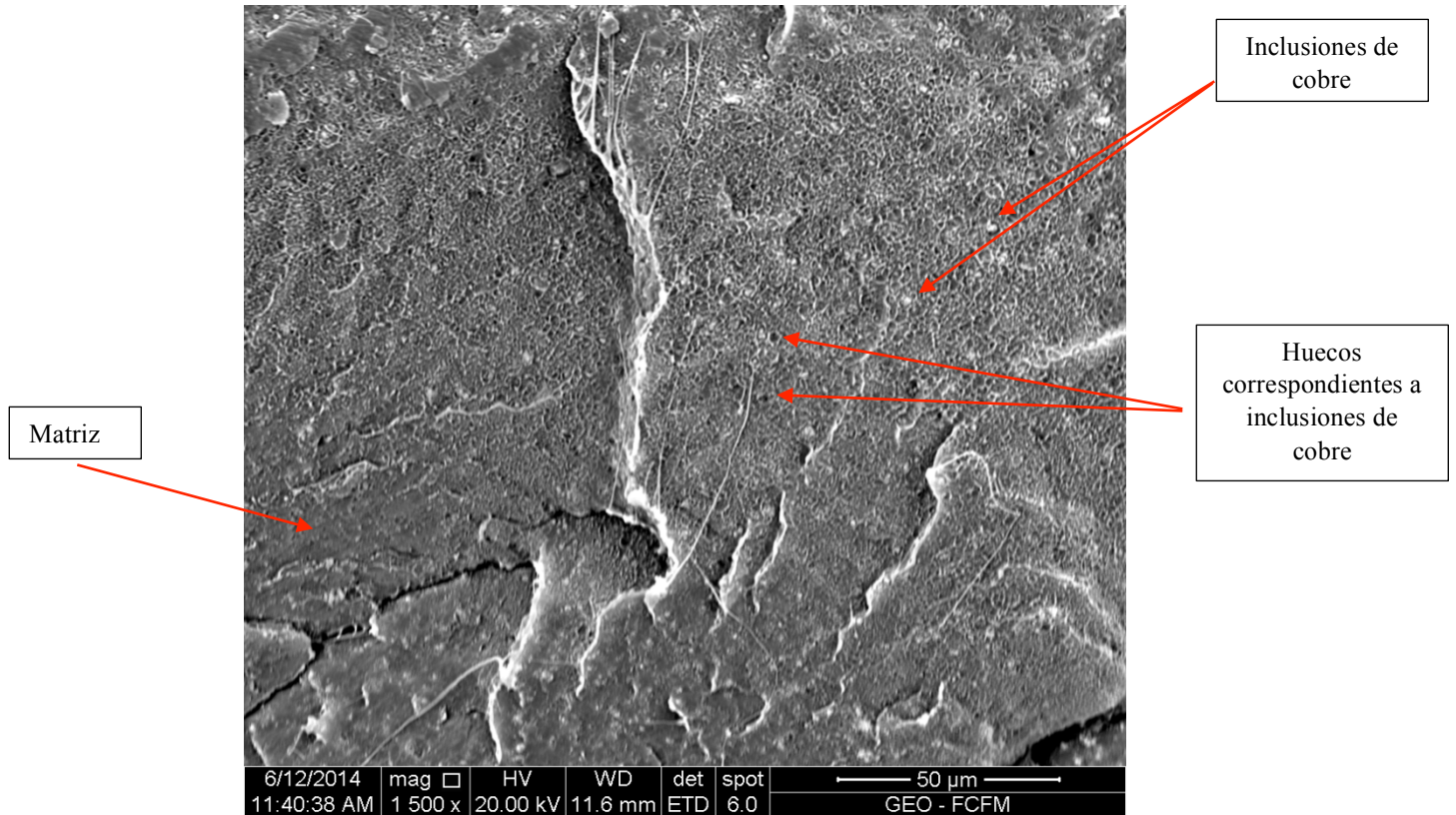


Figura 31: Microscopía electrónica de barrido para la muestra de HDPE + 2%v/v Cu N°3

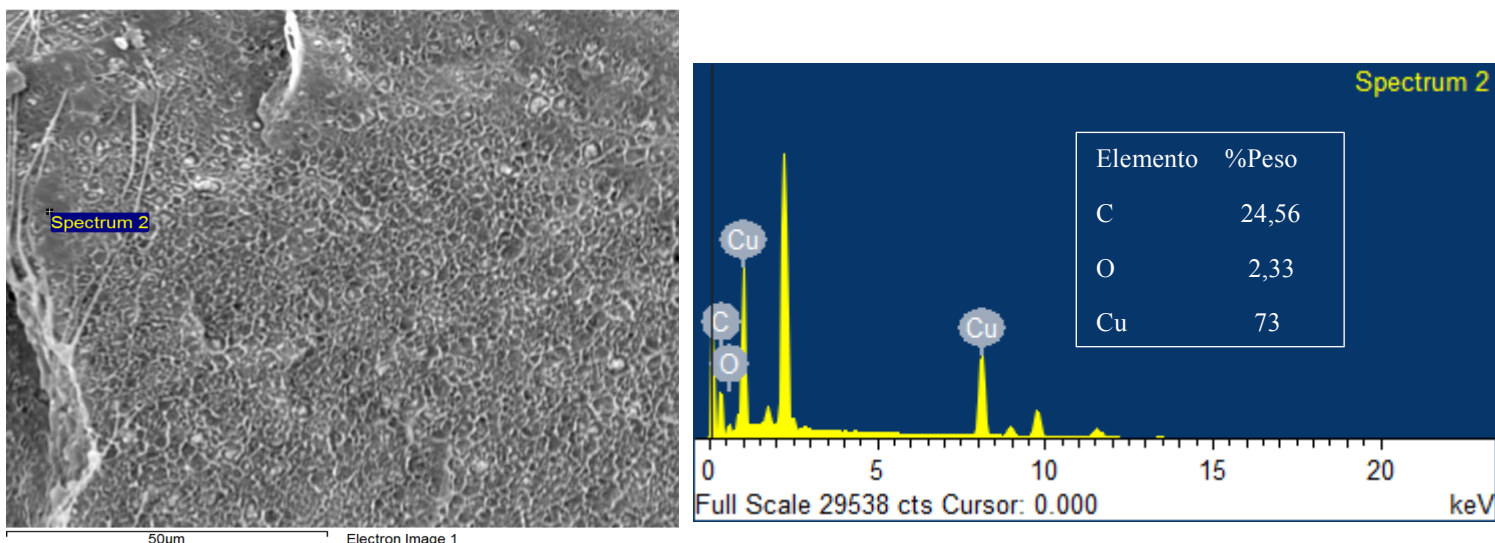


Figura 32: Resultados análisis químico del espectro 2 para el material HDPE + 2%v/v Cu N°3. Izquierda: Lugar del espectro. Derecha: Espectrograma.

En la figura 33, que se tiene el doble de porcentaje de relleno que en el caso anterior, se observa una estructura similar pero con más discontinuidades en la fractura, lo que podría atribuirse a la mayor transferencia de esfuerzos de los aglomerados de cobre a la matriz dado el tipo de fractura [40], ya que se pueden observar aglomeraciones de cobre más notorias que alcanzan tamaños de hasta 2,5 μm .

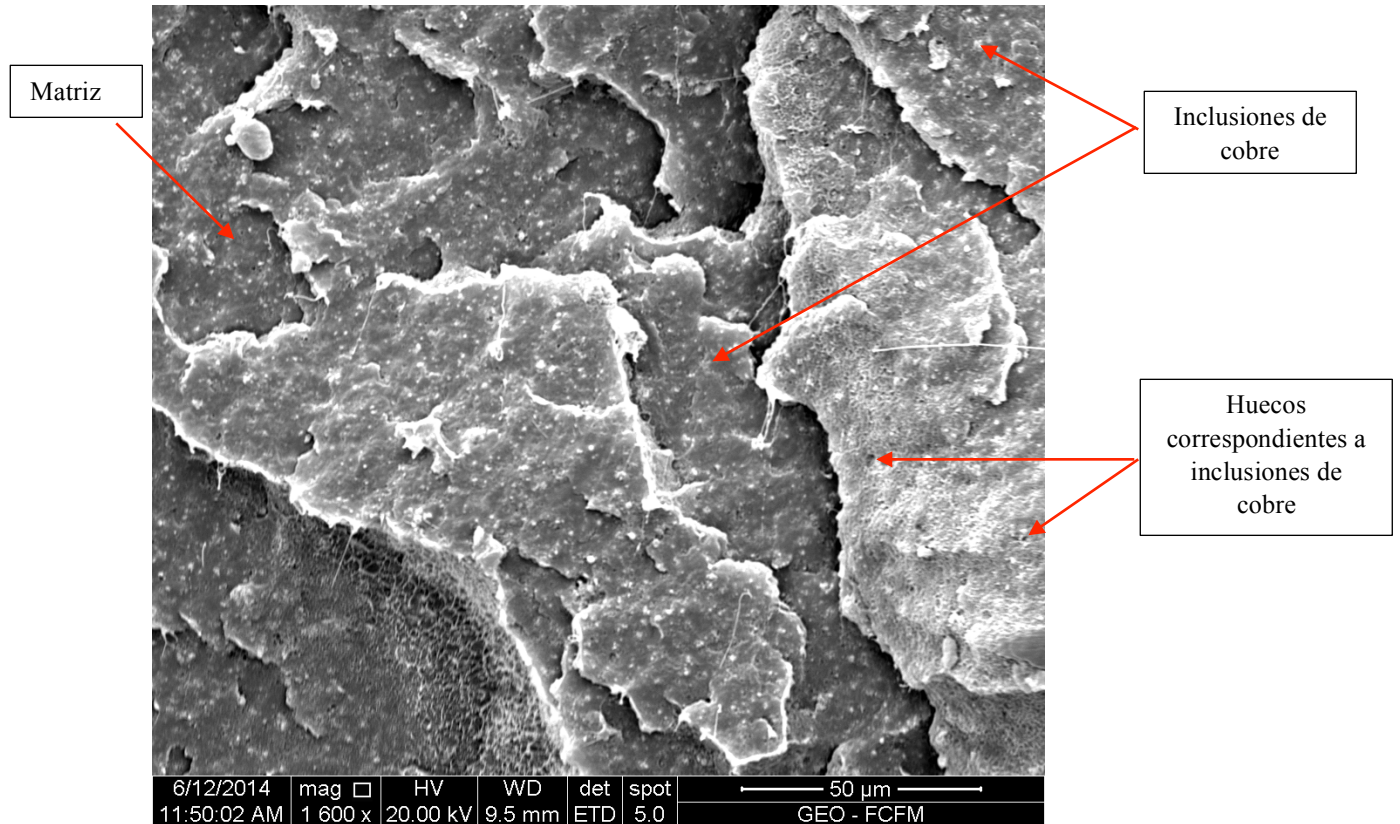


Figura 33: Microscopía electrónica de barrido para la muestra de HDPE + 4%v/v Cu N°3

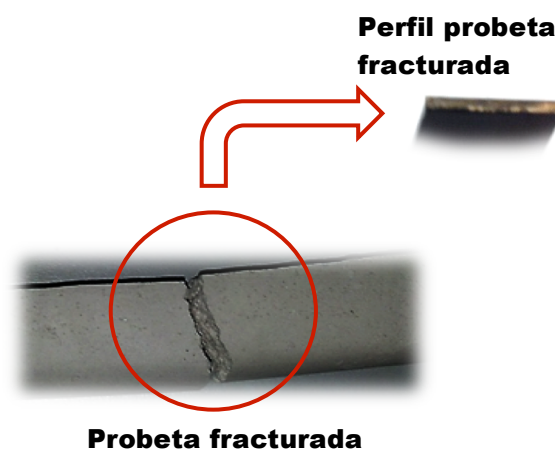


Figura 34: Esquema de la fractura de las tiras para las muestras SEM. Lo que se observa en el microscopio es el perfil de la probeta fracturada

6.4. Materiales compuestos de matriz *Engage 1*

La distribución del relleno en la matriz para los materiales compuestos de 2 y 4%v/v de relleno de Cu nanométrico, se observa en las figuras 35 y 38 respectivamente. En la primera figura, se aprecian aglomerados metálicos pequeños, presentes uniformemente en todo el material, lo que da cuenta de la buena distribución del relleno metálico en la matriz. Las figuras 36 y 37 corresponden al análisis químico de la muestra.

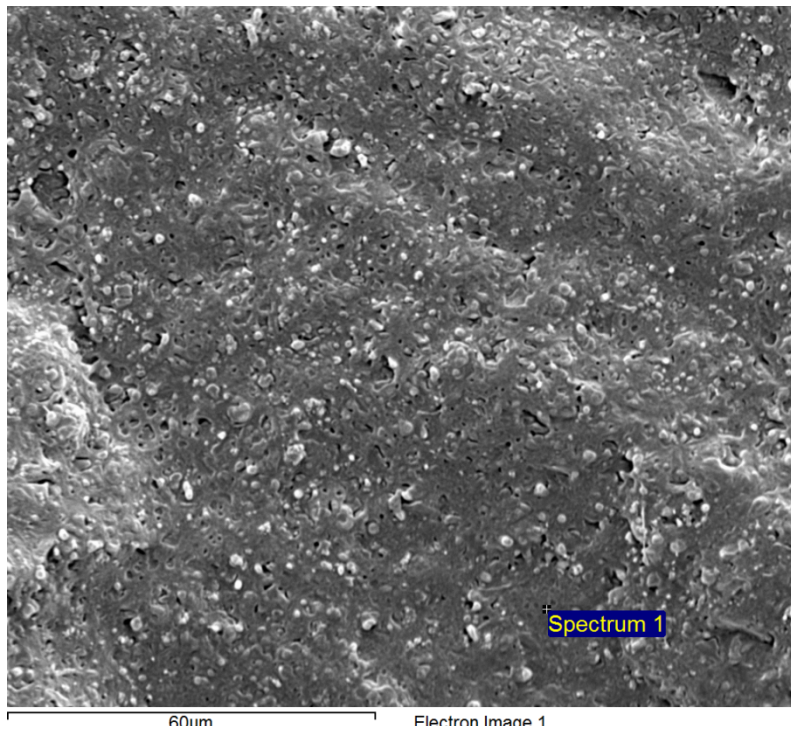


Figura 35: Microscopía electrónica de barrido para la muestra de Engage 1 + 2%v/v Cu N°3. Se ve el punto donde se realizó el primer espectro.

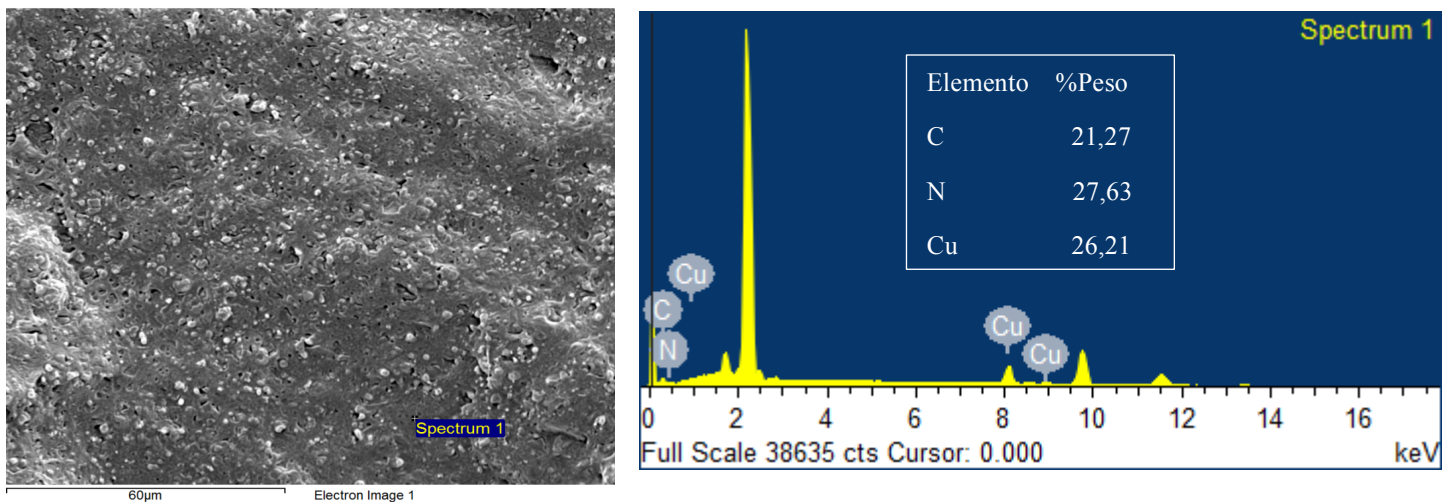


Figura 36: Resultados análisis químico del espectro 1 para el material *Engage 1* + 2%v/v Cu N°3. Derecha: Fotografía SEM. Derecha: Espectrograma

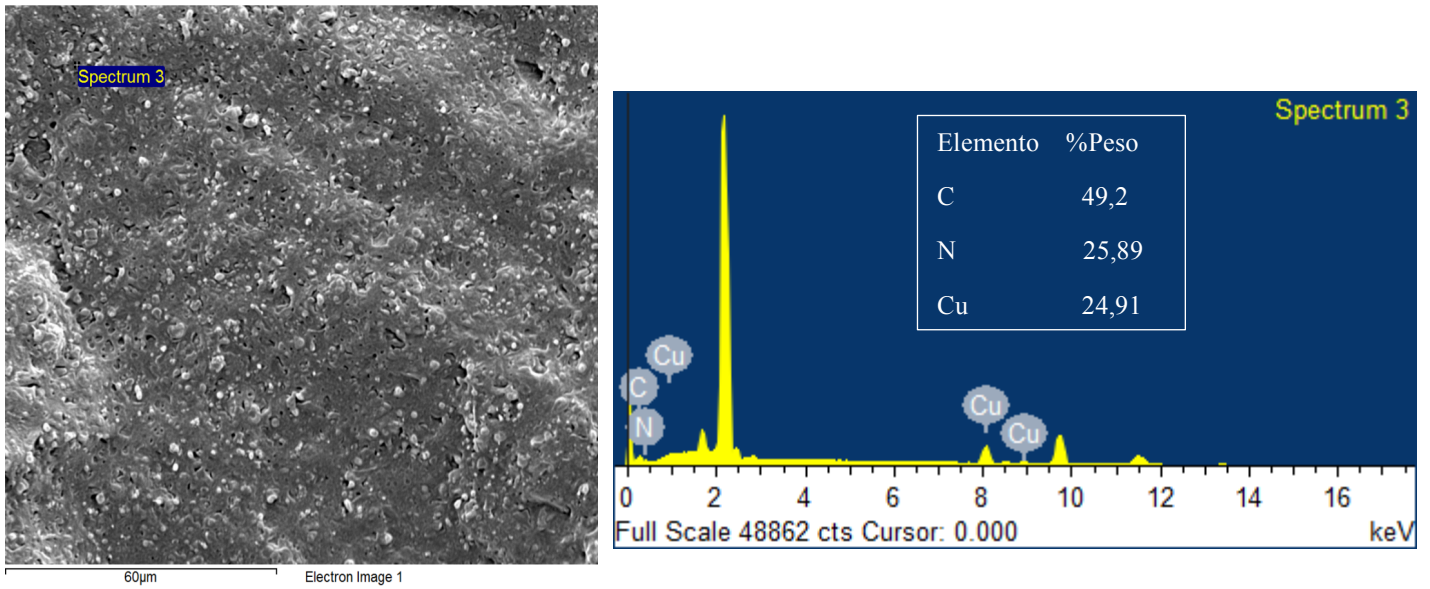


Figura 37: Resultados análisis químico del espectro 3 para el material Engage 1 + 2%v/v Cu N°3. Izquierda: Fotografía SEM. Derecha: Espectrograma

Cuando el porcentaje de Cu nanométrico aumenta al doble, a un 4%v/v, ya se pueden ver aglomerados que alcanzan hasta el tamaño de 1 µm aproximadamente, y desniveles en la fractura de la probeta. Según el análisis químico de composición (figura 39), las inclusiones muy grandes y aisladas corresponden a aglomeraciones de cobre y contaminaciones de calcio y cloro.

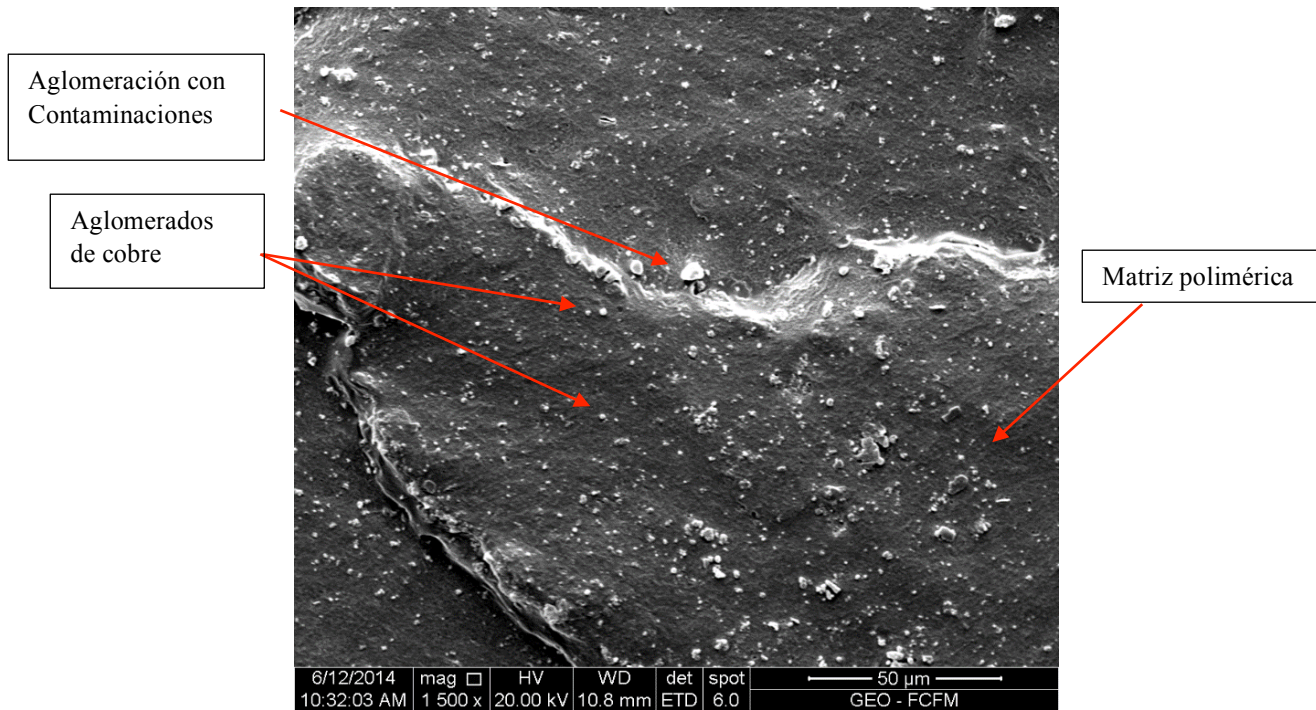


Figura 38: Microscopía electrónica de barrido para la muestra de Engage 1 + 4%v/v Cu N°3

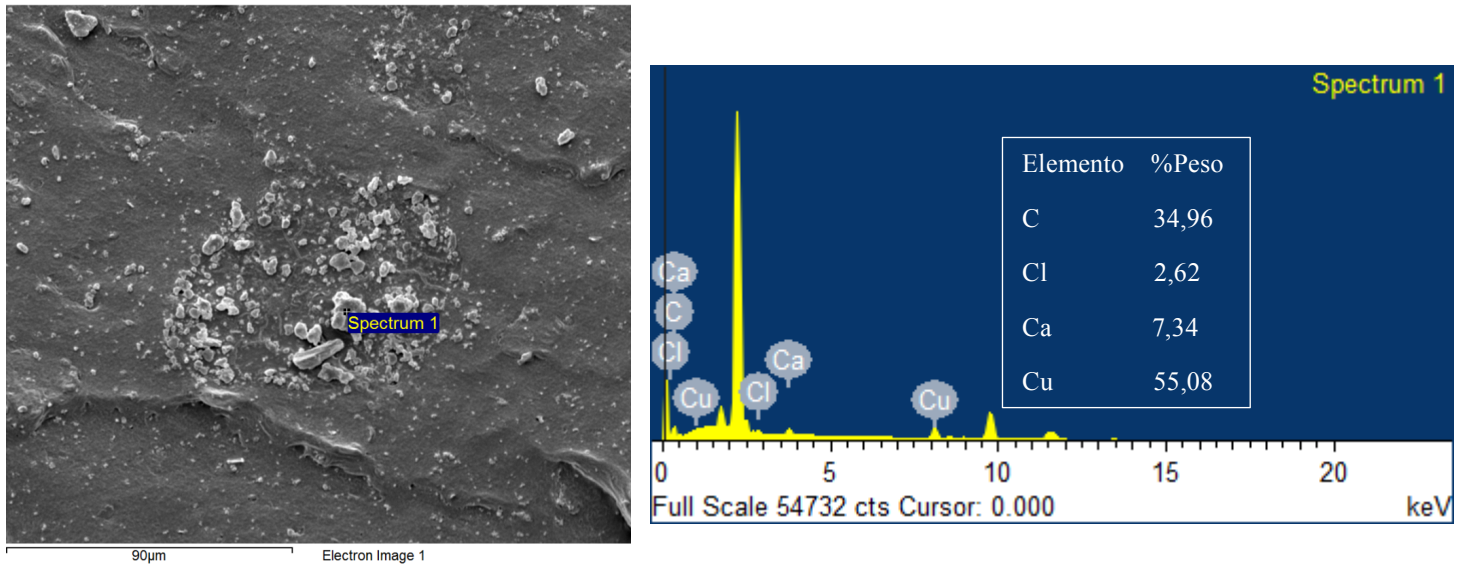


Figura 39: Resultados análisis químico del espectro 1 para el material Engage 1 + 4%v/v Cu N°3. Izquierda: Fotografía SEM. Derecha: Espectrograma.

6.5. Materiales compuestos de Engage 2

La uniformidad de la distribución del relleno en esta matriz se observa en la figura 40, en donde para un 2%v/v de Cu nanométrico prácticamente no se puede distinguir con facilidad las partículas de cobre, ya que están cubiertas por el polímero. Al realizar un análisis químico de composición, figuras 41 y 42, queda en evidencia la uniformidad del cobre en la muestra y la presencia de contaminaciones de Zinc, por ejemplo.

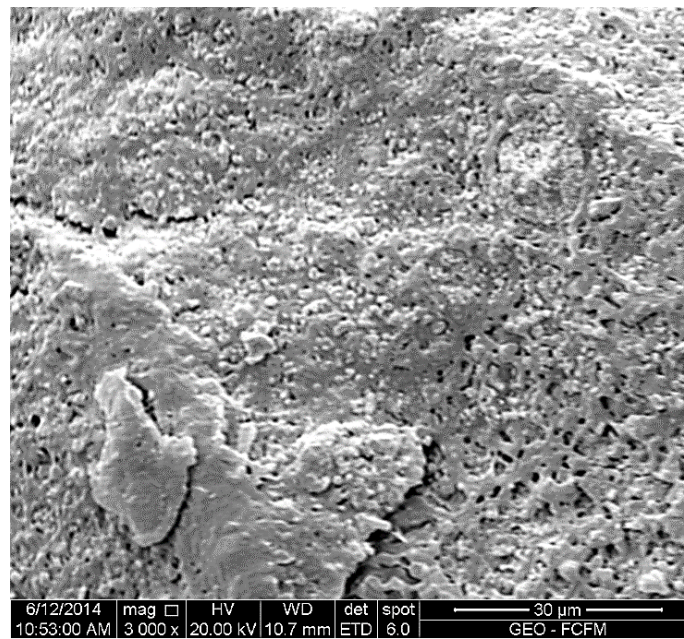


Figura 40: Microscopía electrónica de barrido para la muestra de Engage 2 + 2%v/v Cu N°3

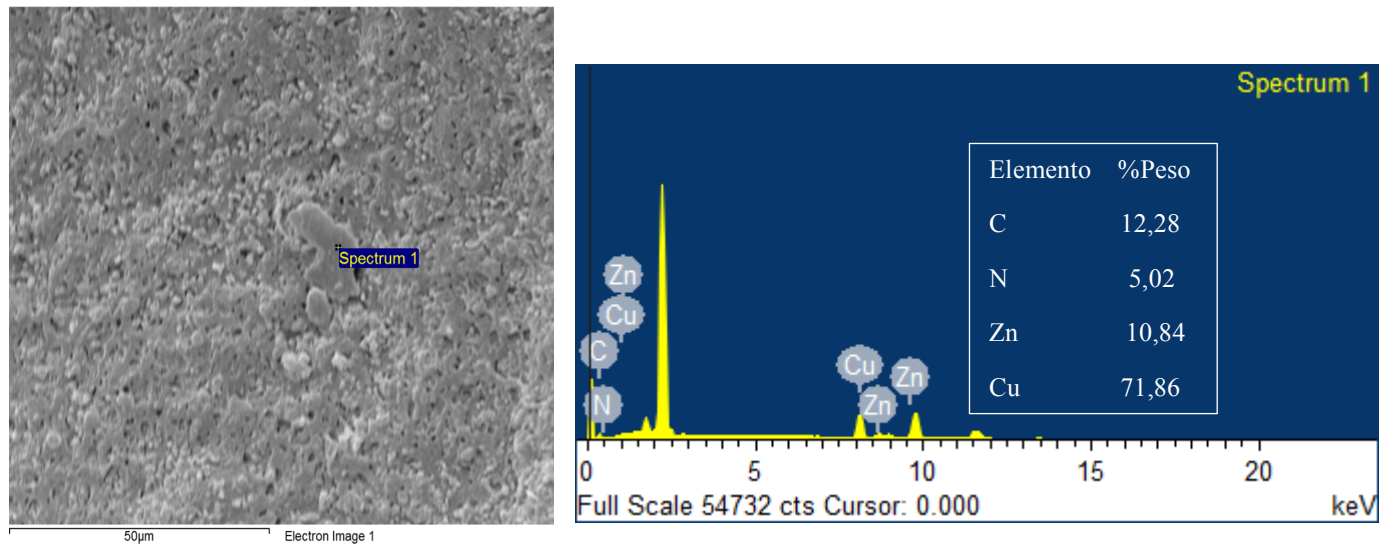


Figura 41: Resultados análisis químico del espectro 1 para el material Engage 2 + 2%v/v Cu N°3. Izquierda: Fotografía SEM. Derecha: Espectrograma

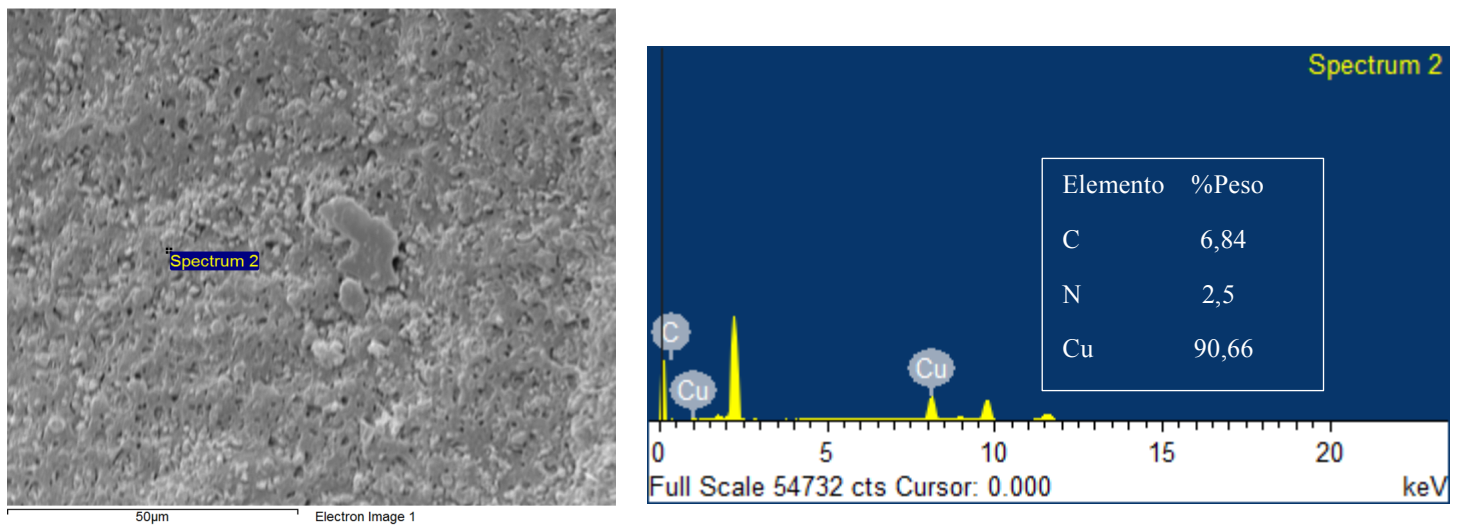


Figura 42: Resultados análisis químico del espectro 2 para el material Engage 2 + 2%v/v Cu N°3. Izquierda: Fotografía SEM. Derecha: Espectrograma

En la fotografía SEM del material con 4%v/v de Cu nanométrico, figura 43, se puede apreciar el efecto del aumento del porcentaje en volumen de relleno ya que, a diferencia de las imágenes anteriores para el mismo material, se pueden observar con mayor facilidad aglomerados de las partículas de cobre, que varían desde 0,75µm hasta 2 µm, distribuidos uniformemente en la matriz. También se observa un notorio desnivel en la superficie de fractura.

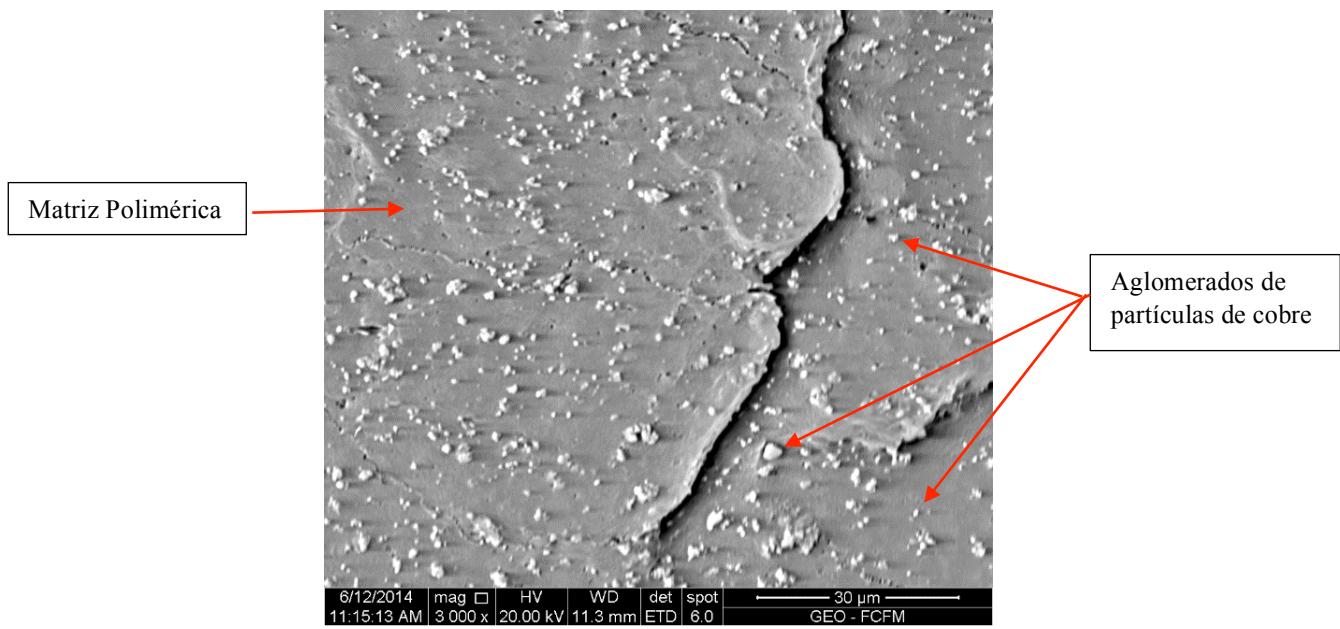


Figura 43: Microscopía electrónica de barrido para la muestra de Engage 2 + 4%v/v Cu N.3

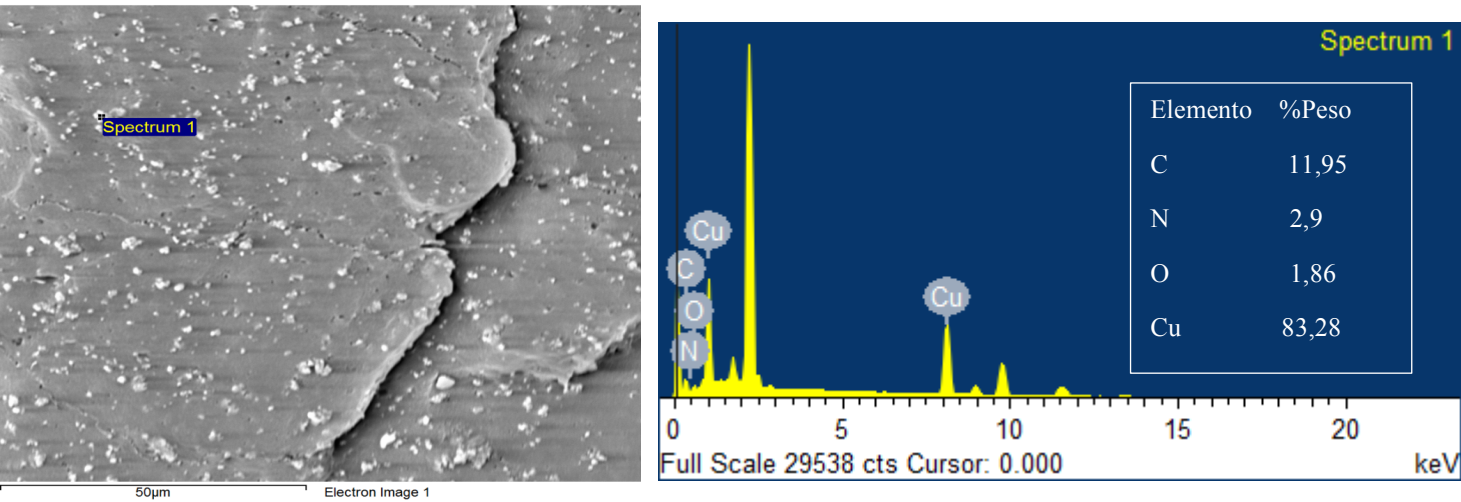


Figura 44: Resultados análisis químico del espectro 1 para el material Engage 2 + 4%v/v Cu N°3. Izquierda: Fotografía SEM. Derecha: Espectrograma

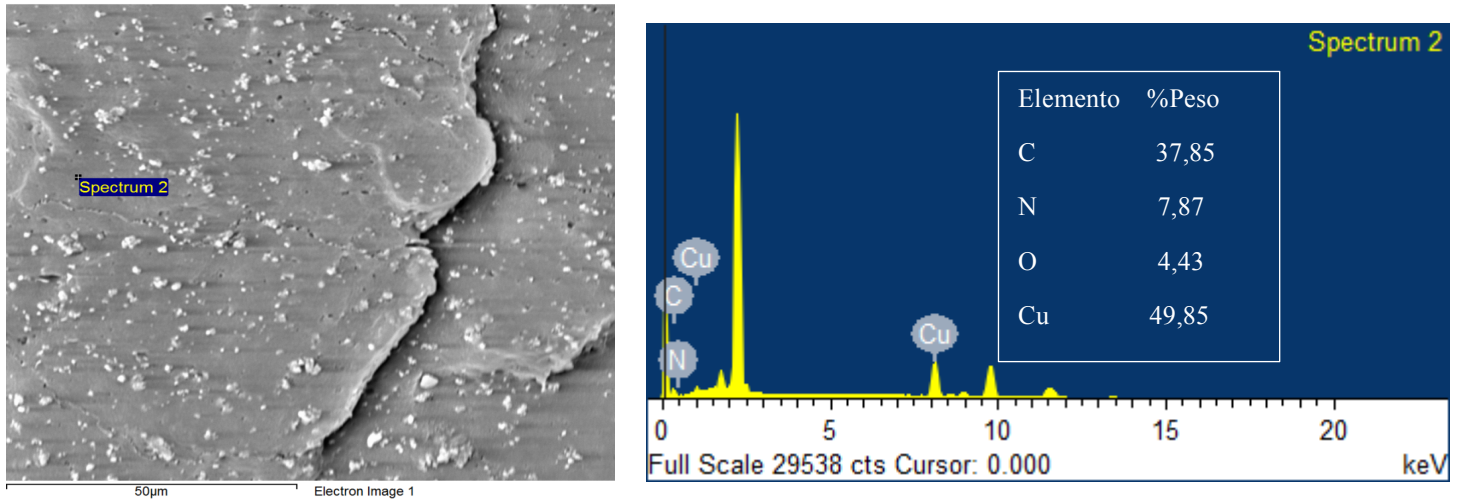


Figura 45: Resultados análisis químico del espectro 2 para el material Engage 2 + 4%v/v Cu N°3. Izquierda: Fotografía SEM. Derecha: Espectrograma

A modo general, en todos los materiales observados bajo microscopía se observó que la morfología de la fractura cambió con el tipo de matriz, mientras más rígida se observaron más discontinuidades. Además, para todos los materiales, es notoria la distribución uniforme del cobre en la matriz y el cambio en la visualización de mismo con el aumento de fracción volumétrica.

7. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS MATERIALES COMPUESTOS FABRICADOS

Los ensayos de tracción fueron realizados a la totalidad de los materiales fabricados, según lo señalado en la sección 5.2.3.

Materiales compuestos de HDPE

La figura 46, muestra las curvas correspondientes a los ensayos de tracción más representativos de los materiales compuestos de HDPE estudiados. Los resultados en detalle del límite de fluencia y el esfuerzo de estirado se presentan en el Anexo A.

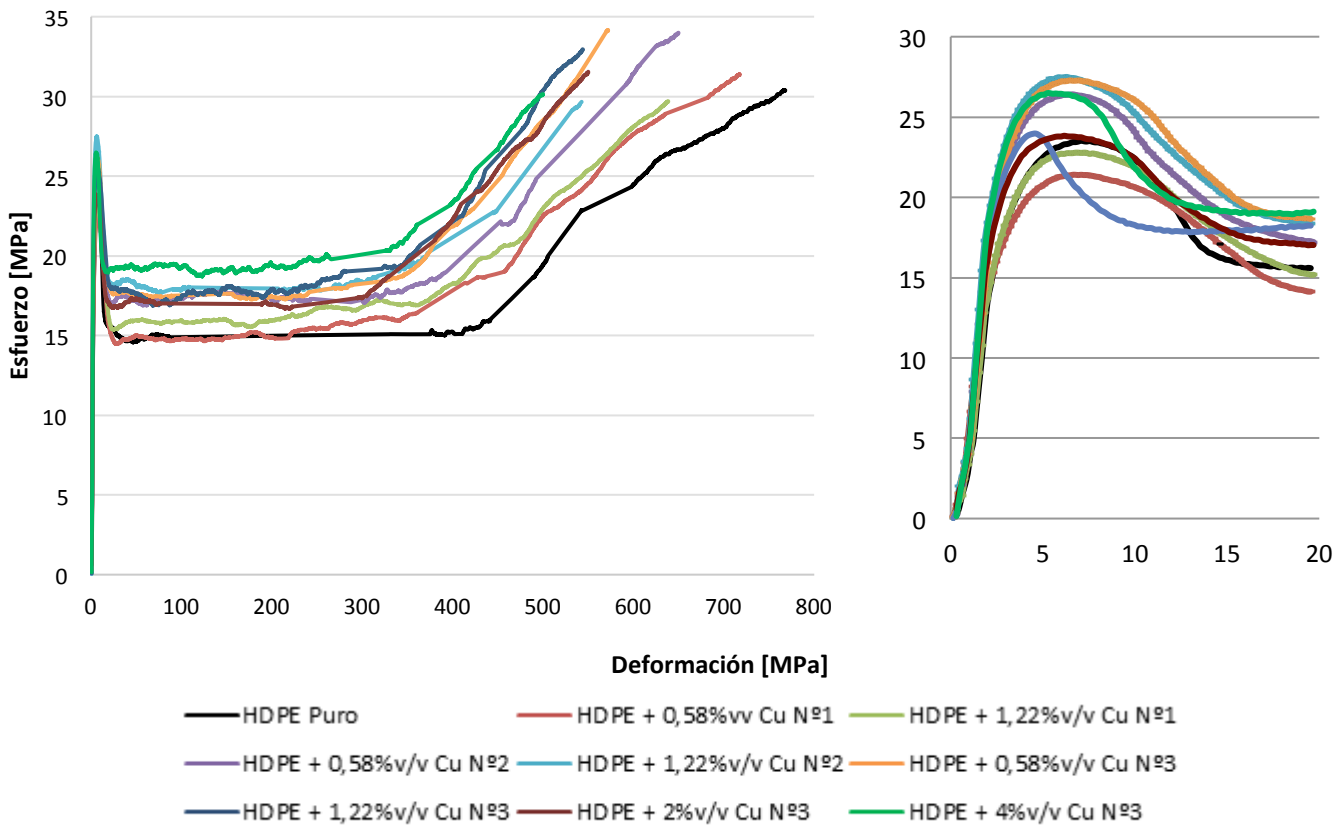


Figura 46: Esfuerzo vs Deformación (%) para materiales compuestos de HDPE, diferentes partículas de cobre y concentración volumétrica

Para los materiales compuestos de matriz HDPE, se aprecia un aumento en el módulo de Young, en la resistencia a la tracción y una disminución del alargamiento de los materiales compuestos respecto a la matriz pura.

Materiales compuestos de *Engage 1*

La figura 47, muestra las curvas correspondientes a los ensayos de tracción más representativos de los materiales compuestos de *Engage 1* fabricados. Se observa un aumento en el módulo de Young, diferencias en la resistencia a la tracción y alargamiento al comparar los materiales compuestos preparados con la matriz pura de *Engage 1*. Los resultados en detalle del límite de fluencia se muestran en el Anexo B.

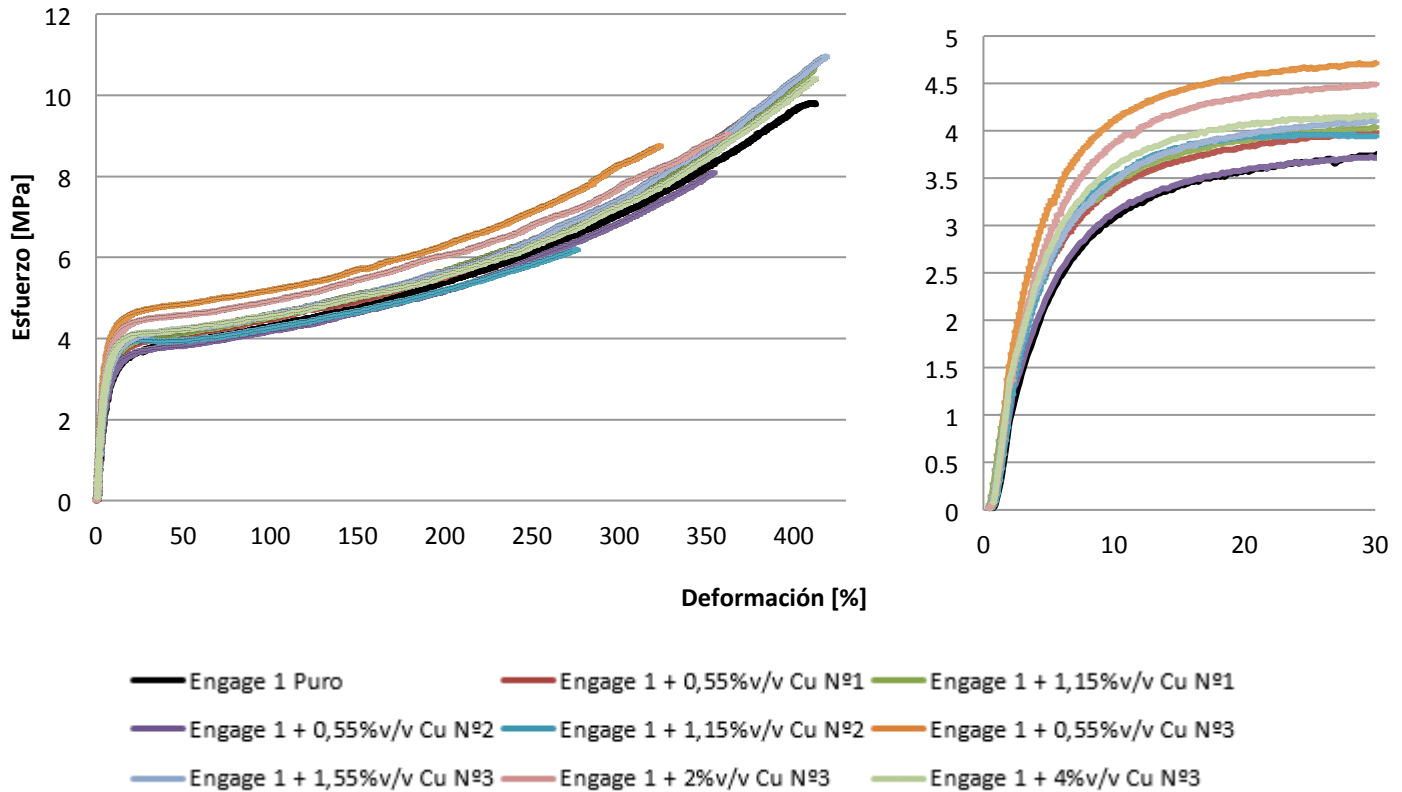


Figura 47: Esfuerzo vs Deformación (%) para materiales compuestos de *Engage 1*, diferentes partículas de cobre y concentración volumétrica

Materiales compuestos de *Engage 2*

La figura 48 muestra las curvas correspondientes a los ensayos de tracción más representativos de los materiales compuestos de *Engage 2*. Los resultados en detalle del límite de fluencia se muestran en el Anexo C.

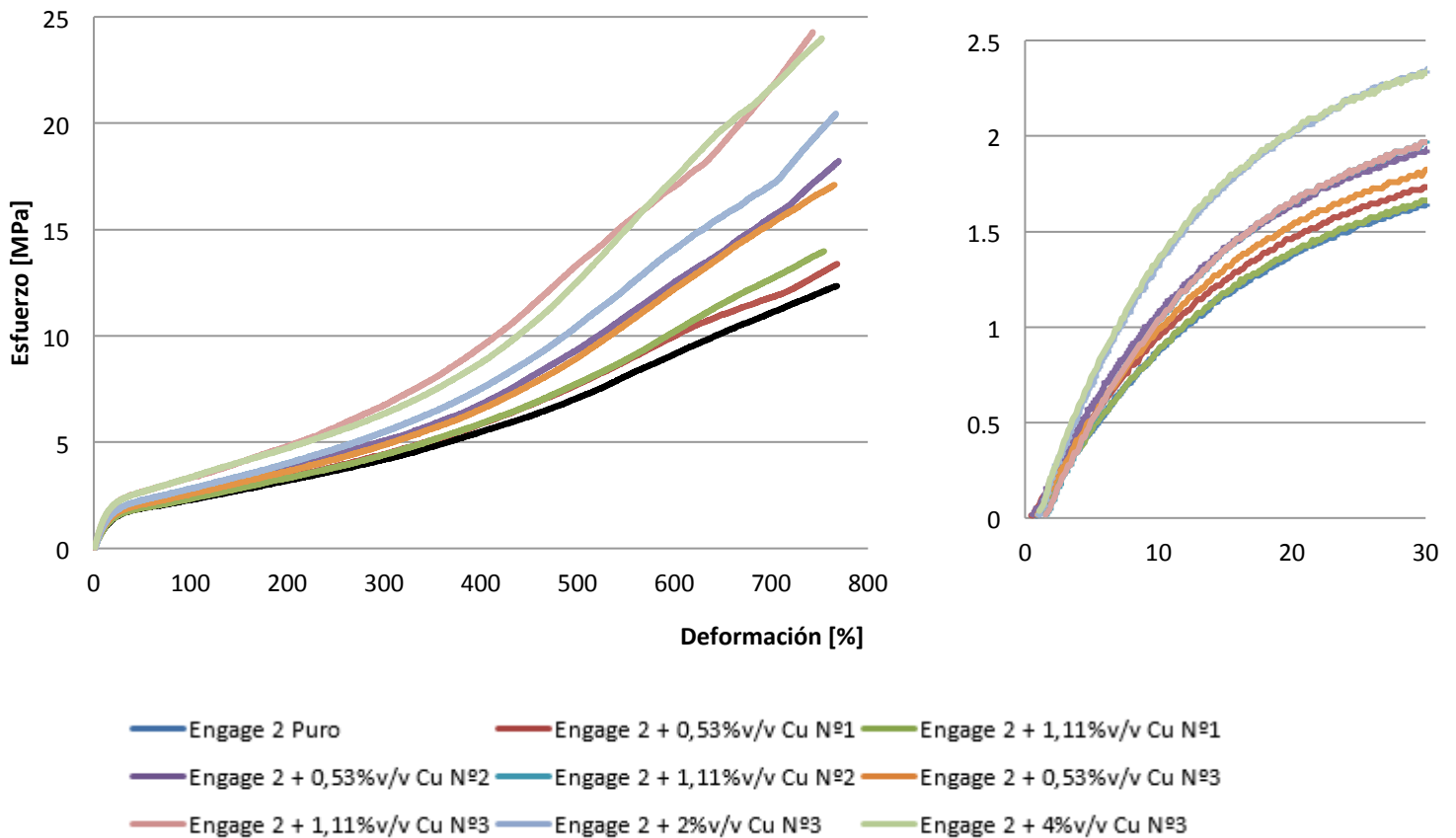


Figura 48: Esfuerzo vs Deformación (%) para materiales compuestos de *Engage 2*, diferentes partículas de cobre y concentración volumétrica

Para los materiales compuestos de matriz *Engage 2*, se observa que la inclusión de relleno de cobre produce un importante aumento de la resistencia a la tracción y de la tenacidad, efecto que aumenta con la carga de relleno metálico.

7.1. Módulo de Young

Es esta sección, se presentan los resultados para el módulo de Young de todos los materiales estudiados. Para calcular este parámetro, se generaron los datos de la curva esfuerzo – deformación para cada probeta, los cuales se promediaron para obtener los datos de una curva promedio. De esta curva, se obtuvo la pendiente de la parte elástica, que representa al módulo elástico de cada material.

7.1.1. Materiales de HDPE

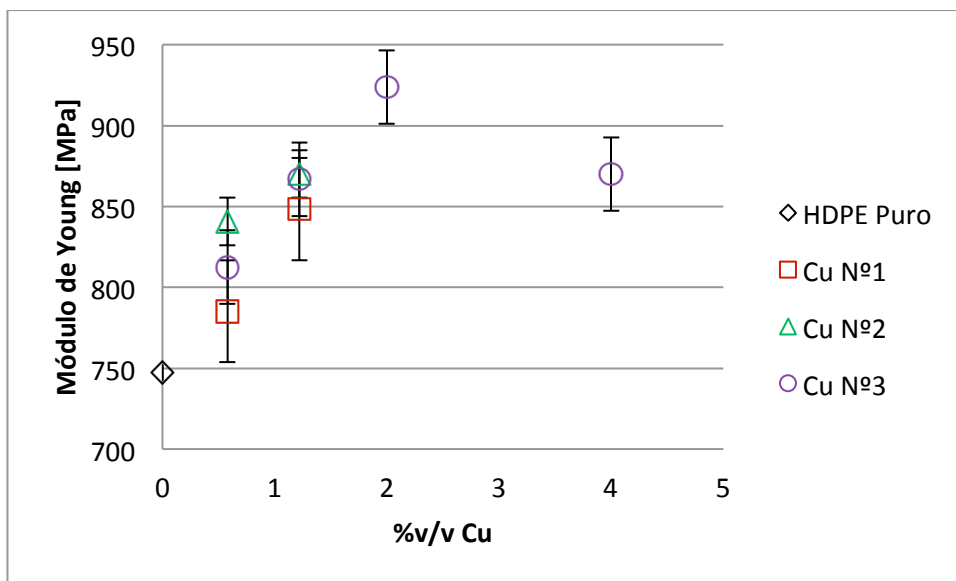
En la figura 49, se observa que en todas las mezclas preparadas se produce un aumento en el módulo de Young. Este efecto se atribuye a que la inclusión de partículas con una rigidez considerablemente mayor que la de la matriz restringe la matriz que rodea a la partícula, creando áreas de interfaz relleno – matriz que tiene propiedades diferentes a ambas fases. Este efecto se

relaciona directamente con el tamaño de partículas y su carga, ya que mientras más pequeñas las partículas se tiene más área de interfaz, siendo mayor la rigidez alcanzada [7] [23].

La máxima diferencia observada fue del 24% para el material compuesto de 2%v/v de Cu nanométrico.

Tabla 13: Resultados obtenidos del Módulo de Young para los materiales compuestos de HDPE

Muestra	Módulo Young [MPa]
HDPE Puro	747,3
HDPE + 0,58%v/v Cu N°1	785,2
HDPE + 1,22%v/v Cu N°1	848,3
HDPE + 0,58%v/v Cu N°2	840,7
HDPE + 1,22%v/v Cu N°2	870,1
HDPE + 0,58%v/v Cu N°3	812,5
HDPE + 1,22%v/v Cu N°3	866,8
HDPE + 2%v/v Cu N°3	923,9
HDPE + 4%v/v Cu N°3	870,1



49: Módulo de Young vs %v/v de relleno de cobre para materiales compuestos de HDPE

7.1.2. Materiales de Engage 1

En la figura 50, se observa que para todos los materiales compuestos fabricados se produce un aumento en el módulo de Young, el fenómeno es el mismo descrito para los materiales de HDPE. La máxima diferencia alcanzada respecto a la matriz pura de un 49% para el material compuesto de 4%v/v de relleno de Cu nanométrico.

En los materiales con esta matriz, es interesante observar que para las partículas de Cu nanométrico, en los dos materiales fabricados y para las menores cargas de cobre trabajadas, se

obtuvieron grandes diferencias en el resultado del módulo. La diferencia entre ambos procesos de fabricación fue la calidad del film utilizado en la fabricación de las láminas planas, la primera vez se utilizó un film desechable y la segunda uno reutilizable de mejor calidad, que dejó las probetas con menos marcas superficiales.

Por otro lado, los altos resultados alcanzados para los segundos materiales fabricados (2), se podría explicar por un aumento en la cristalinidad otorgado por el cobre, sin embargo, para comprobar esto, se deben realizar ensayos de difracción de rayos X. Además, se podrían fabricar nuevamente, en un mismo día y bajo los mismos procedimientos, la matriz pura y estos materiales, y realizar todos los ensayos correspondientes. Esto permitiría aumentar más la uniformidad de las condiciones de trabajo, y hacer nuevas comparaciones que otorguen conclusiones más certeras al respecto.

Tabla 14: Resultados obtenidos del módulo de Young para los materiales compuestos de Engage 1. Los materiales que se fabricaron dos veces se diferencian como 1 y 2.

Muestra	Módulo Young (1) [MPa]	Módulo Young (2) [MPa]
Engage 1 Puro	65,8	65,8
Engage 1 + 0,55%v/v Cu N°1	70	71,9
Engage 1 + 1,15%v/v Cu N°1	69	73
Engage 1 + 0,55%v/v Cu N°2	69,5	72,3
Engage 1 + 1,15%v/v Cu N°2	72,6	-
Engage 1 + 0,55%v/v Cu N°3	65,7	94,8
Engage 1 + 1,15%v/v Cu N°3	67,9	90,6
Engage 1 + 2%v/v Cu N°3	87,8	-
Engage 1 + 4%v/v Cu N°3	97,8	-

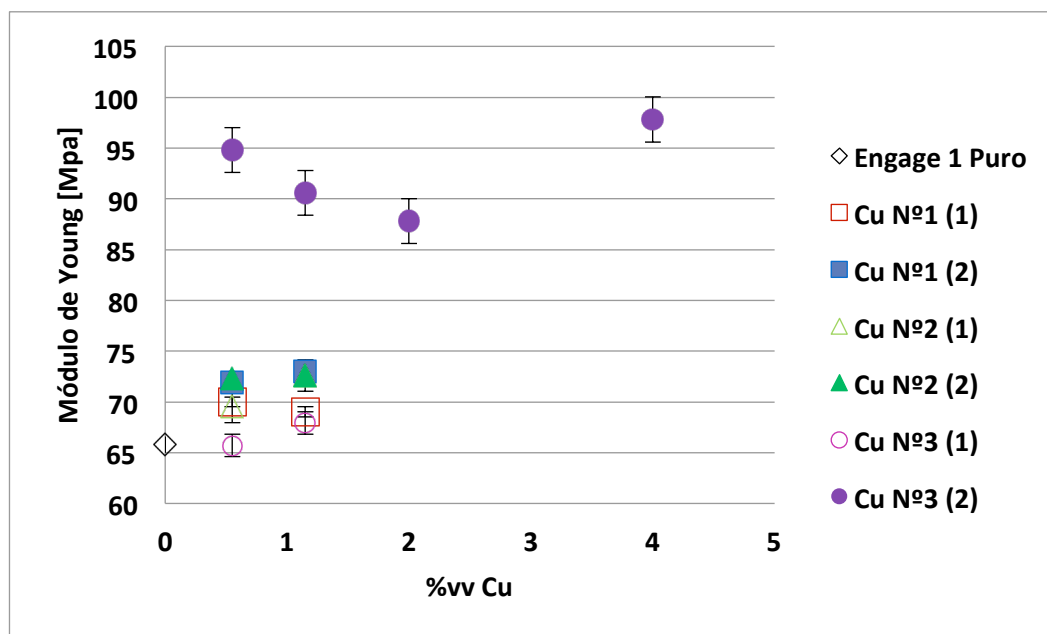


Figura 50: Módulo de Young vs %v/v de relleno de cobre para materiales compuestos de Engage 1

7.1.3. Materiales compuestos de *Engage 2*

En la figura 51, se observa que en todos los materiales con matriz de *Engage 2* aumenta el módulo de Young respecto a la matriz pura. Para bajos porcentajes de carga, el módulo alcanzado por los materiales de diferentes tipos de partículas de cobre no difieren considerablemente; los mayores aumentos se obtienen para las mezclas de Cu nanométrico, con porcentajes de 2 y 4%v/v, llegando a diferencias del 59 y 60% respectivamente, en relación a la matriz pura, con muy poca diferencia entre estos últimos.

En estos resultados, se observa una clara tendencia al aumento del módulo elástico con la carga de cobre. Esto se ha observado en estudios anteriores [30] [38], en donde para rellenos en forma de partículas en matrices elastómeras, mientras mayor es el porcentaje de relleno, mayor es el efecto reforzante, lo que se explica por una simple dispersión de una fracción de objetos rígidos en una matriz que lo es muy poco.

Tabla 15: Resultados obtenidos del Módulo de Young para los materiales compuestos de *Engage 2*

Muestra	Módulo Young [MPa]
Engage 2 Puro	12,3
Engage 2 + 0,53%v/v Cu N°1	12,7
Engage 2 + 1,12%v/v Cu N°1	13,2
Engage 2 + 0,53%v/v Cu N°2	12,5
Engage 2 + 1,12%v/v Cu N°2	13,9
Engage 2 + 0,53%v/v Cu N°3	13
Engage 2 + 1,11%v/v Cu N°3	14,2
Engage 2 + 2%v/v Cu N°3	19,5
Engage 2 + 4%v/v Cu N°3	19,8

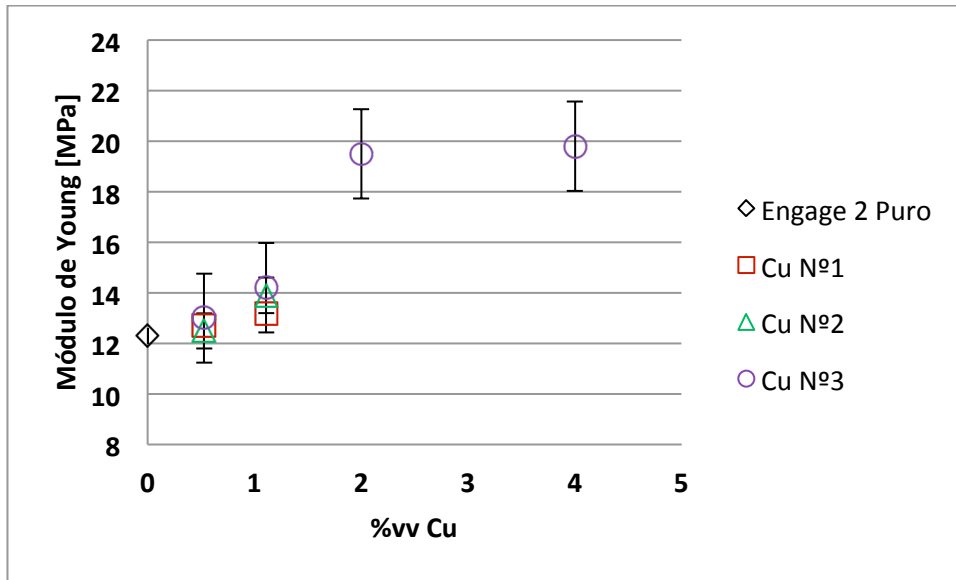


Figura 51: Módulo de Young vs %v/v de relleno de cobre para materiales compuestos de Engage 2

Para todos los materiales compuestos de las tres matrices estudiadas, se observó un aumento de rigidez respecto a las matrices puras. Este comportamiento ha sido ampliamente estudiado, y se explica principalmente por la cantidad de matriz polimérica inmovilizada en torno a las partículas de relleno y a la interfaz que se forma entre las fases dispersa y continua. Ya que la transmisión de esfuerzos de la matriz a las partículas se produce en las áreas de interfaz, mientras más interfaz exista, mayor y más mejorada se ve la transmisión de esfuerzos [2] [9]. Esto concuerda con lo obtenido en este trabajo, ya que para todas las matrices estudiadas, los mayores aumentos en el módulo de Young se obtuvieron con las partículas más pequeñas, las nanométricas, que con las otras partículas estudiadas. Esta comparación se muestra en las figuras 52, 53 y 54 en donde los resultados se separan por matriz y según el tipo de partícula.

La adhesión interfacial relleno – matriz tiene un pequeño efecto en el módulo de Young, siendo este mayormente afectado por el tamaño de partícula y la carga [23]. Esto último se relaciona con la distribución, la química y el porcentaje de relleno de metálico, ya que se podrían formar grandes aglomerados, resultando en menos partículas pequeñas y más conjuntos de mayor tamaño.

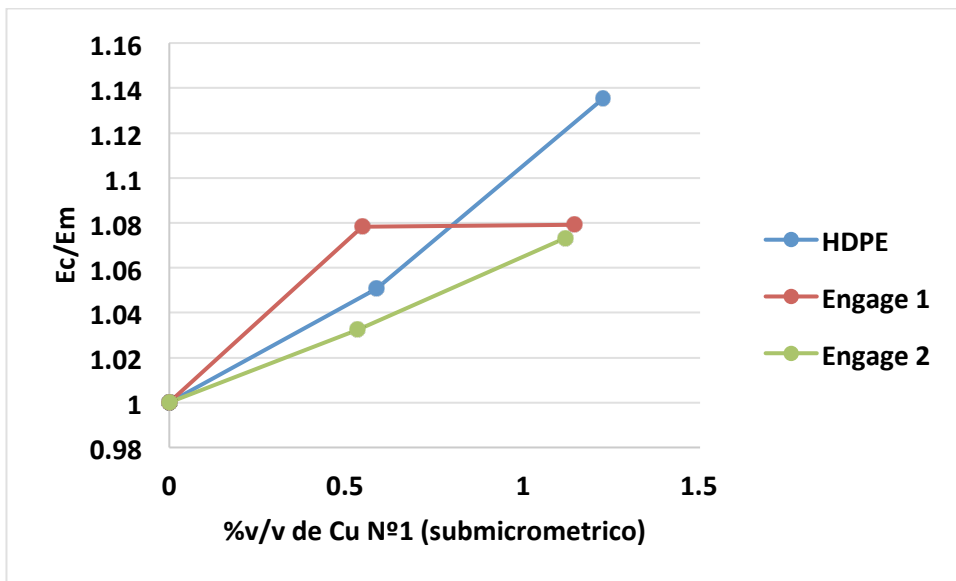


Figura 52: Comparación de Ec/Em para las partículas de Cu N°1.

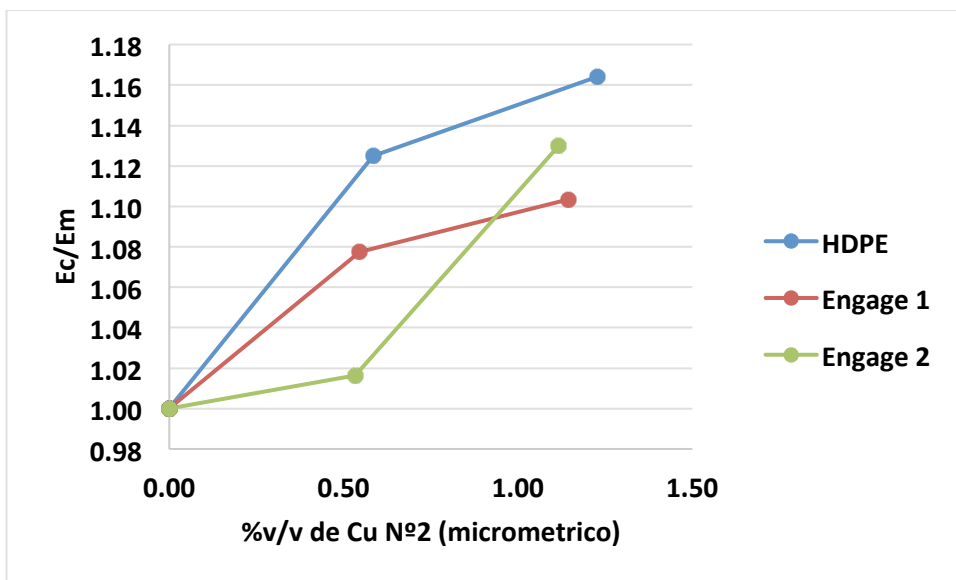


Figura 53: Comparación de Ec/Em para las partículas de Cu N°2.

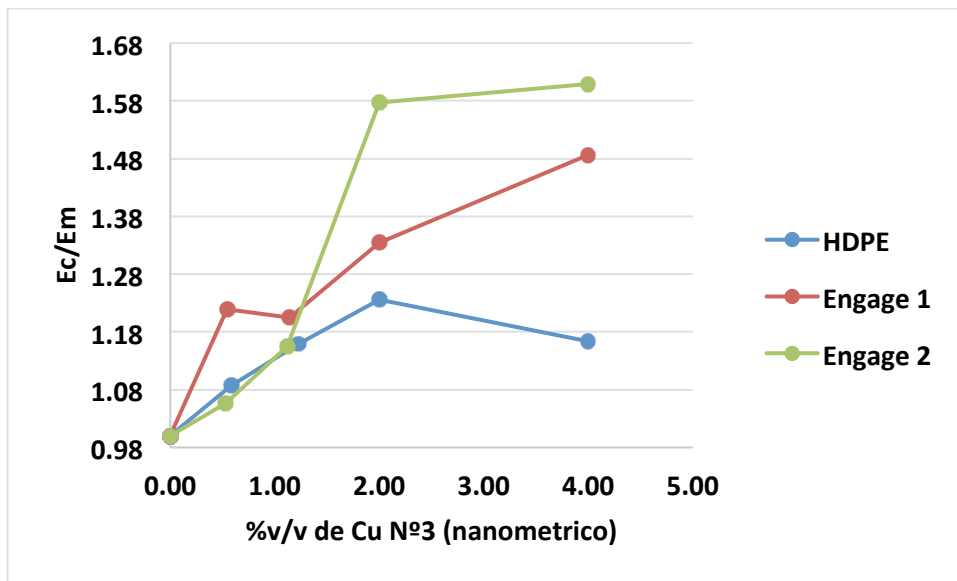


Figura 54: Comparación de E_c/E_m para las partículas de Cu N°3.

7.1.4. Modelos de predicción para el módulo de Young

En esta sección, se presentan los resultados obtenidos para el módulo de Young según los modelos teóricos a analizar, el de Halpin – Tsai y el de agregación primaria.

Modelo de Halpin – Tsai para el módulo de Young

Los resultados predichos por el modelo de Halpin - Tsai para el Módulo de Young (enunciado en la sección 3.1.3) comparados con los obtenidos experimentalmente para cada matriz se muestran en las figuras 55, 56 y 57. La tabla con los resultados en detalle se presentan en el Anexo D.

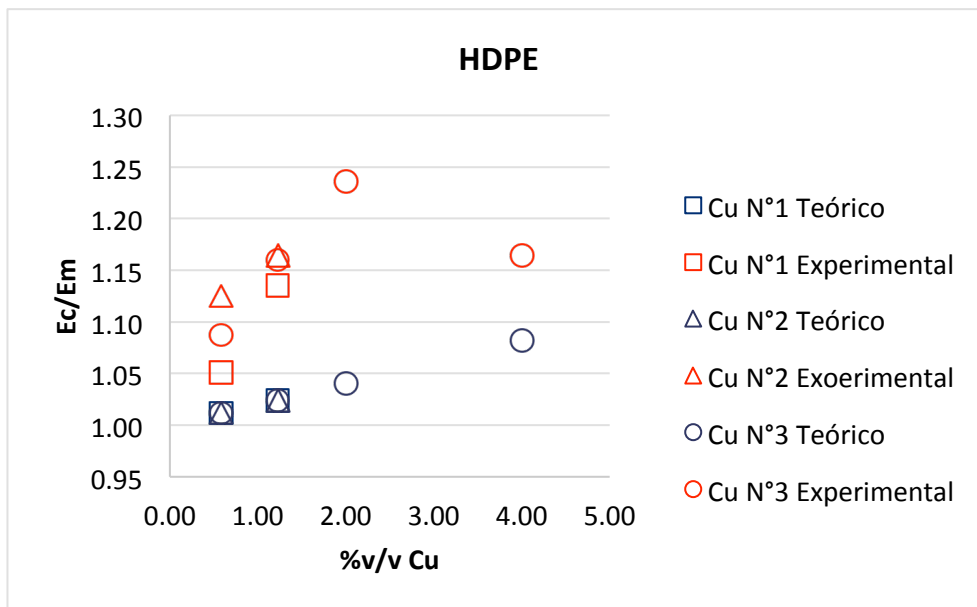


Figura 55: Resultados de E_c/E_m teóricos y experimentales para los materiales de HDPE

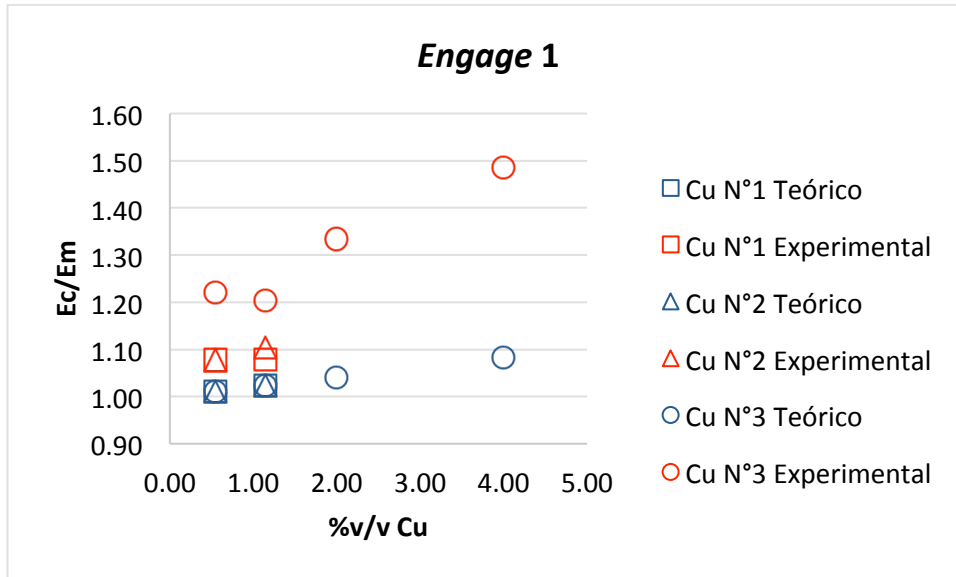


Figura 56: Resultados de E_c/E_m teóricos y experimentales para los materiales de *Engage 1*

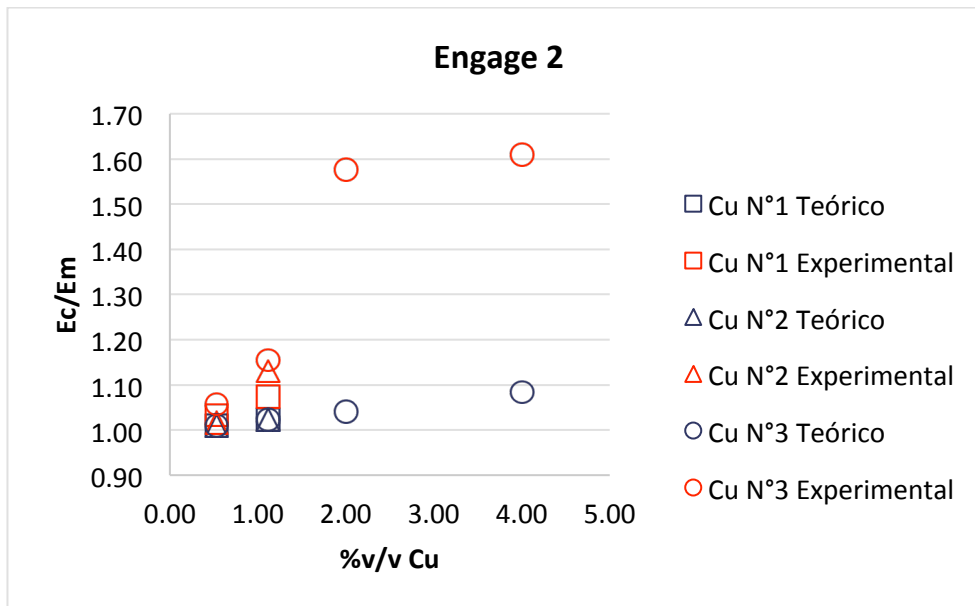


Figura 57: Resultados de E_c/E_m teóricos y experimentales para los materiales de *Engage 2*

Como se puede apreciar en los resultados obtenidos, los valores experimentales son mucho mayores a los predichos por este modelo. Esto se ha registrado en otros estudios, y es atribuido principalmente a que este modelo es muy simplista respecto a los fenómenos que ocurren realmente en este tipo de materiales compuestos [10] [25] [34].

Dentro de los fenómenos que pueden ocurrir en el reforzamiento del material, y que el modelo no considera, se encuentran:

- Efecto del tamaño de la partícula. Si bien este modelo considera la forma del relleno, no considera otro aspecto primordial para el módulo de Young, que es el tamaño del refuerzo [23]. Por ejemplo, para este modelo es lo mismo modelar esferas grandes o pequeñas, ya que su razón de aspecto, L/t , es siempre 1.
- *Wrapping*. Si bien en este estudio no se pudo determinar la existencia de este fenómeno, otros estudios lo han propuesto como reforzamiento en nanocompuestos, y que se escapa en lo predicho por el modelo [34]. Básicamente, se plantea que cuando el radio de giro del polímero es cercano al diámetro de la partícula este la envuelve, potenciando el fenómeno de reforzamiento.
- Efecto total de la física de la matriz. Del tipo de matriz, sólo es considerado el módulo Elástico, lo que parece no ser suficiente en la predicción del comportamiento reforzante en el material. Por ejemplo, para elastómeros existe otro modelo, el de Guth [36], que solo es aplicable a esas matrices y a porcentajes de carga bajo el 10% en volumen, ya que superada esa carga se desarrollan fenómenos que afectan a la red que forman las partículas en la matriz, que se escapan de las consideraciones del modelo, fallando en la predicción de los resultados [25] [29] [38]. Entonces, como el efecto de reforzamiento no es igual en todas las matrices, podría ser insuficiente considerar solo el porcentaje de relleno, forma y módulo para predecir resultados.
- Reforzamiento por agregación primaria de las partículas de refuerzo. Como las partículas de cobre tienen a aglomerarse, los aglomerados formados podrían ser los responsables de los altos valores experimentales obtenidos a diferencia de los predichos por este modelo [10]. Este efecto se explica mejor con la aplicación del modelo de agregación primaria, analizado a continuación.

Modelo de agregación primaria del relleno como mecanismo de reforzamiento

Como se explicó en la sección 3.1.2, la agregación primaria (figura 58) podría ser responsable del reforzamiento en este tipo de materiales compuestos. Según las fotografías SEM de materiales específicos, existen este tipo de aglomeraciones de cobre, lo que cumple la base para la aplicación del modelo. Además es aplicable para micro compósitos [10], por lo que también se analizaron las partículas de Cu sub y micrométricas (N°1 y 2).

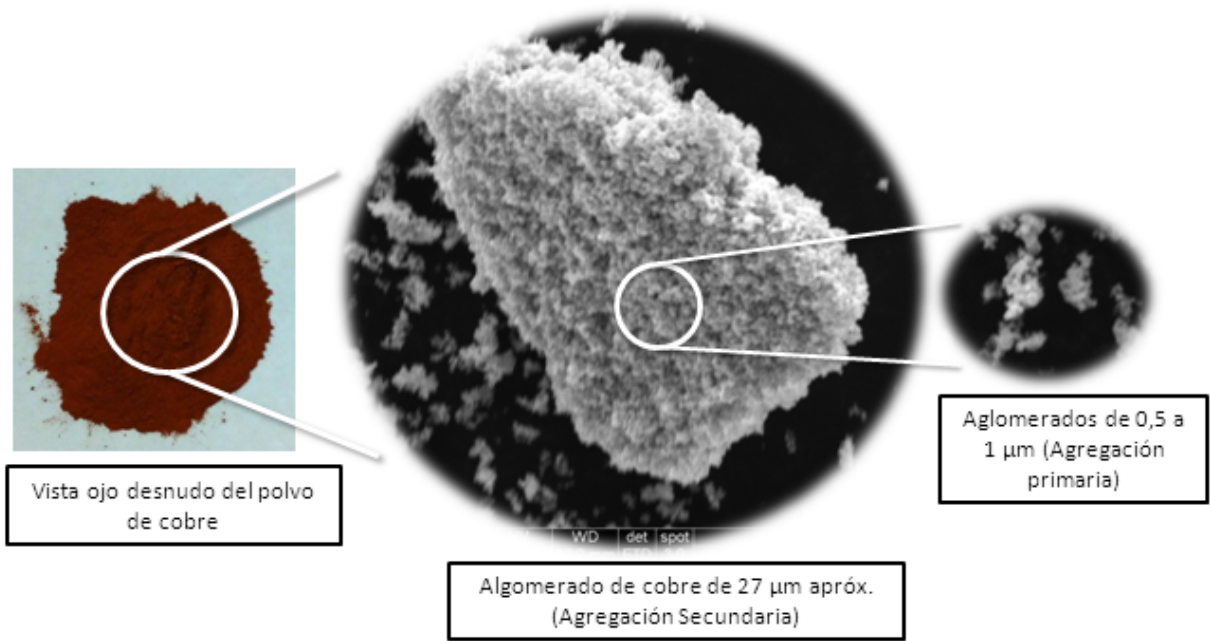


Figura 58: Esquema de la visualización de los polvos de cobre y sus aglomeraciones (Fotografías reales tomadas de los resultados de este trabajo)

Los mejores ajustes de este modelo para los materiales compuestos de las tres matrices se muestran en las figuras 59, 60 y 61. Los subíndices de α hacen referencia al ajuste según el tipo de partícula de cobre 1, 2 o 3.

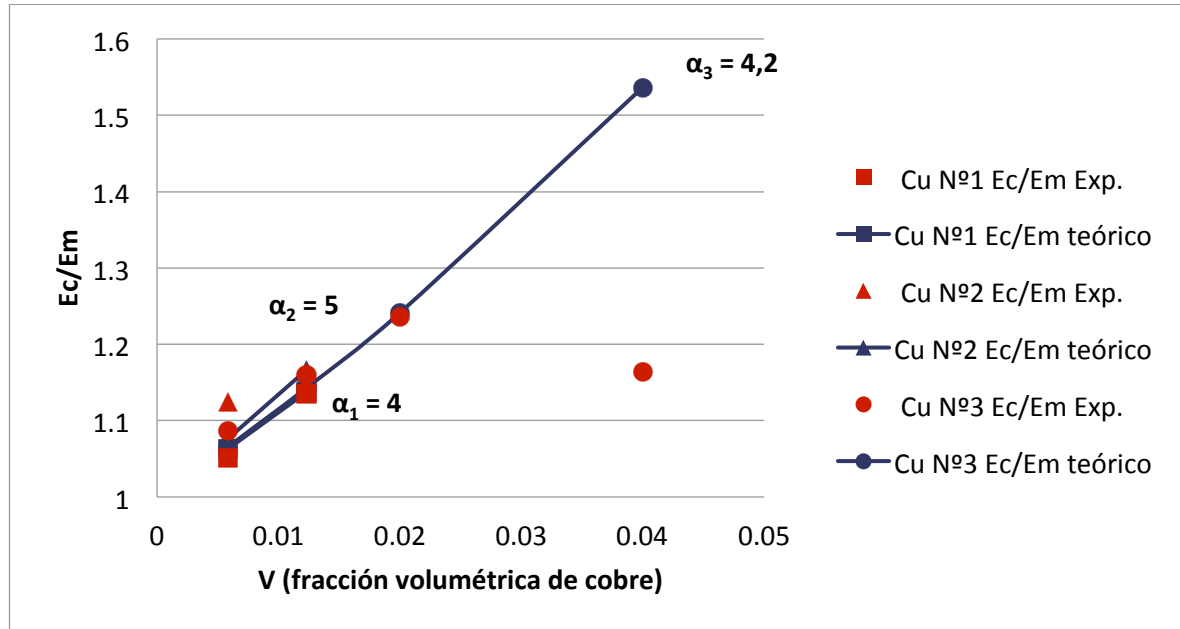


Figura 59: Resultados del Módulo de Young para materiales de HDPE, experimentales y ajustados por el modelo de agregación (teóricos)

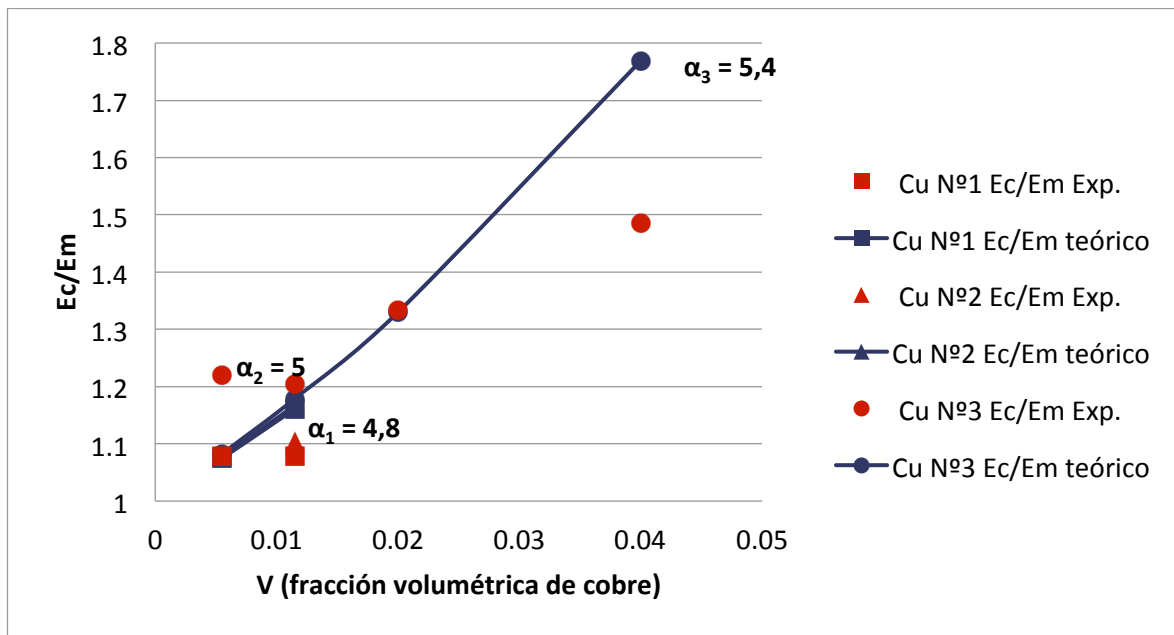


Figura 60: Resultados del Módulo de Young para materiales de Engage 1, experimentales y ajustados por el modelo de agregación (teóricos)

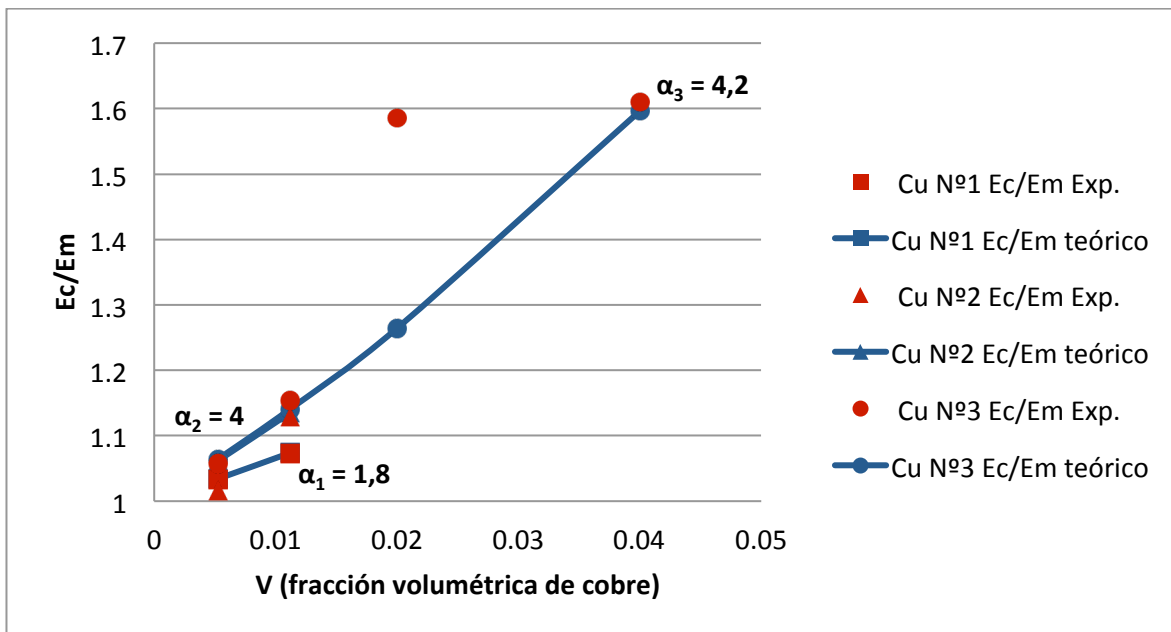


Figura 61: Resultados del Módulo de Young para materiales de Engage 2, experimentales y ajustados por el modelo de agregación (teóricos)

De los resultados obtenidos, se tiene que el modelo no es completamente certero en la predicción de los resultados obtenidos experimentalmente para el módulo de Young, sin embargo se adecúa mejor que el modelo de Halpin - Tsai.

Claramente los resultados predichos por ambos modelos difieren considerablemente. Las principales diferencias entre ambos son:

- Los parámetros a considerar en los cálculos de la matriz y el relleno. El modelo de Halpin – Tsai considera sólo sus módulos elásticos, mientras que el de agregación considera más parámetros, como la razón de Poisson, el módulo de corte y compresión. Esto ayuda a involucrar más la física de ambos componentes.
- El modelo de Halpin – Tsai considera que las partículas de relleno quedan uniformemente distribuidas en la matriz, como inclusiones separadas. Esto en la práctica es muy difícil de conseguir, ya que los procesos de fabricación de materiales compuestos las partículas tienden a aglomerarse [10] [41], haciendo difícil la distribución uniforme del relleno. Por lo tanto, tener las partículas aisladas sería una consideración muy ideal.

Si de todas maneras se toma la consideración de que las partículas están aisladas, y que cada una genera área de interfaz matriz – relleno, ya que de esta área depende el reforzamiento del material compuesto, aunque se supongan altos grosores de este parámetro no se logra explicar el aumento del módulo presentados en los valores experimentales por modelos clásicos [10].

- El modelo de agregación considera los resultados experimentales para predecir otros futuros. Ya que los mecanismos de refuerzo en compósitos son complejos y no han sido completamente desarrollados [9] [10] [23] [25], la atención a las tendencias presentes en los resultados experimentales hace posible la predicción de valores sin entender en detalle ciertos fenómenos, sino observando el efecto que tienen cuando el material es sometido a ciertas condiciones de trabajo.

7.2. Alargamiento a la ruptura

Es esta sección, se presentan los resultados para el alargamiento a la ruptura de los materiales estudiados.

7.2.1. Materiales compuestos de HDPE

De los resultados obtenidos, se tiene que en todos los materiales se produce una disminución del alargamiento con la incorporación de cobre. Este comportamiento se explica porque a la misma temperatura de trabajo, al adicionar partículas rígidas se restringe el movimiento de las cadenas del polímero en tracción [8].

En particular, se tiene que los mayores descensos en el alargamiento se alcanzan para las partículas de Cu nanométrico (figura 62). Además, se observa que al aumentar el porcentaje de relleno el alargamiento disminuye, llegando a una diferencia máxima del 30% para el material reforzado con 4%v/v de Cu nanométrico (Nº3).

Tabla 16: Resultados obtenidos del alargamiento a la ruptura para los materiales compuestos de HDPE

Muestra	Alargamiento [%]
HDPE Puro	713
HDPE + 0,58%v/v Cu N°1	717
HDPE + 1,22%v/v Cu N°1	638,6
HDPE + 0,58%v/v Cu N°2	649,6
HDPE + 1,22%v/v Cu N°2	542,7
HDPE + 0,58%v/v Cu N°3	572,2
HDPE + 1,22%v/v Cu N°3	544
HDPE + 2%v/v Cu N°3	550,8
HDPE + 4%v/v Cu N°3	500,3

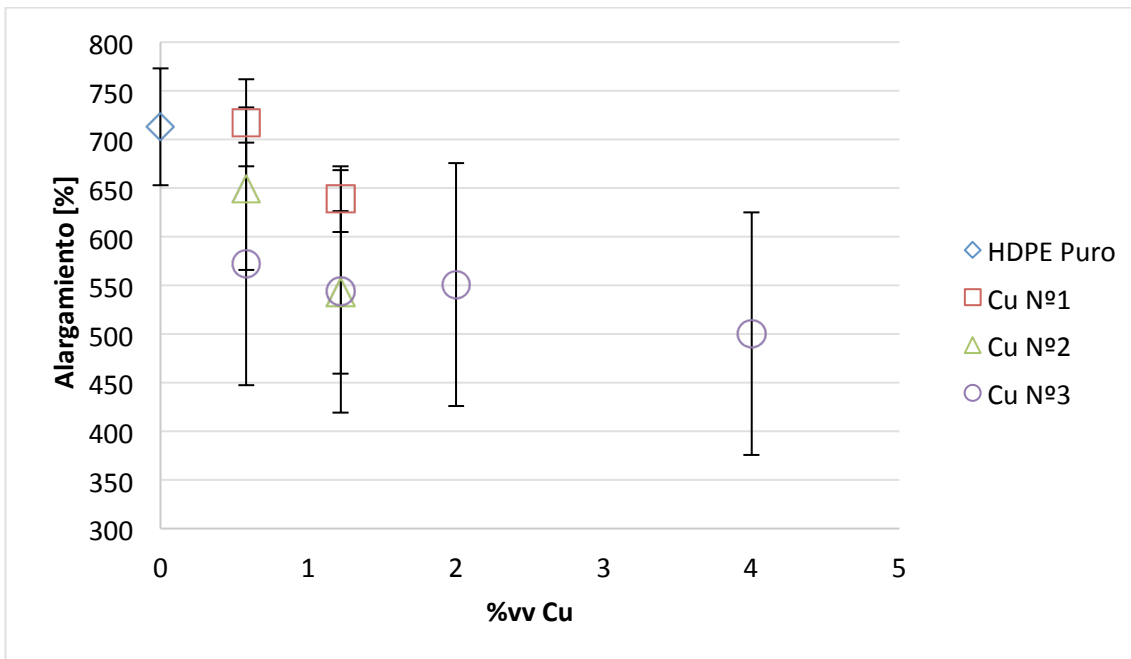


Figura 62 Alargamiento vs %v/v de relleno de cobre para materiales compuestos de HDPE

7.2.2. Materiales compuestos de Engage 1

Como hubo materiales que se fabricaron dos veces, se muestran ambos resultados diferenciados con los números 1 y 2.

De los resultados obtenidos (figura 63), aunque se observan diferencias para los materiales fabricados dos veces, se tiene una tendencia a la disminución del alargamiento, llegando a un descenso máximo del 34% para el material de 1,15%v/v de Cu micrométrico (N°2).

Tabla 17: Resultados obtenidos del alargamiento para los materiales compuestos de Engage 1. Hay materiales que se fabricaron dos veces, se diferencian como 1 y 2.

Muestra	Alargamiento (1) [%]	Alargamiento (2) [%]
<i>Engage 1 Puro</i>	418,4	-
<i>Engage 1 + 0,55%v/v Cu N°1</i>	419	391
<i>Engage 1 + 1,15%v/v Cu N°1</i>	254	410
<i>Engage 1 + 0,55%v/v Cu N°2</i>	258,2	353,6
<i>Engage 1 + 1,15%v/v Cu N°2</i>	275,3	-
<i>Engage 1 + 0,55%v/v Cu N°3</i>	334,8	322,7
<i>Engage 1 + 1,15%v/v Cu N°3</i>	289,5	418
<i>Engage 1 + 2%v/v Cu N°3</i>	352,9	-
<i>Engage 1 + 4%v/v Cu N°3</i>	378,8	-

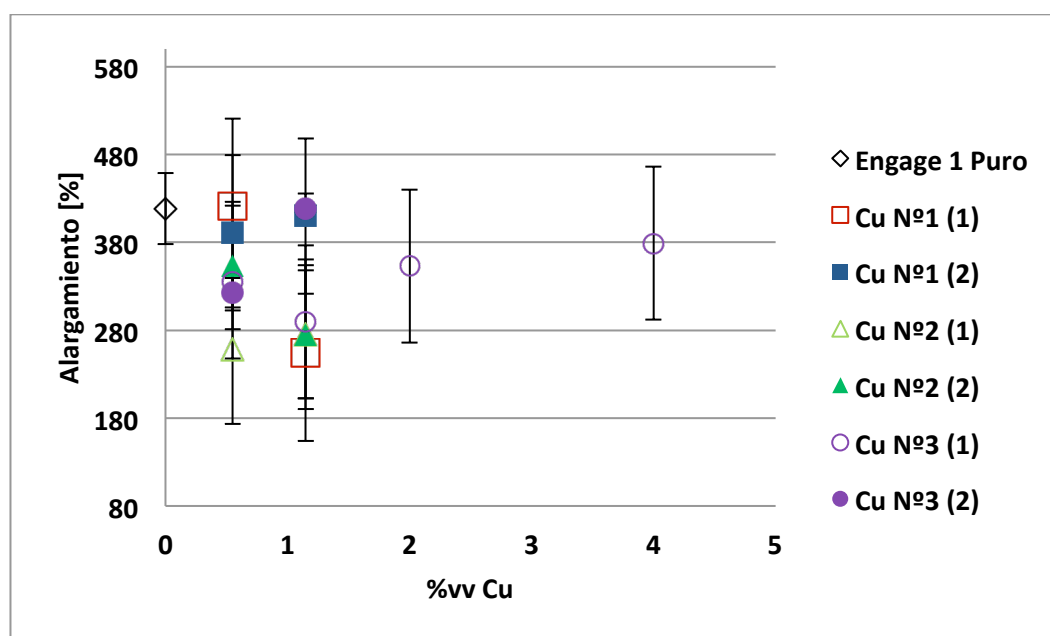


Figura 63: Alargamiento vs %v/v de relleno de cobre para materiales compuestos de Engage 1

7.2.3. Materiales compuestos de Engage 2

Para los materiales de esta matriz, no todas las probetas alcanzaron la rotura. En la tabla 18, se indica el resultado del alargamiento promedio para cada material y el número de probetas fracturadas, del total ensayadas.

En la figura 64, se observa que el alargamiento para los materiales de esta matriz se ve poco afectado, llegando a un descenso máximo del 3% para un 2%v/v de Cu nanométrico.

Tabla 18: Resultados obtenidos del alargamiento a la ruptura para los materiales compuestos de Engage 2

Muestra	Alargamiento [%]	Número probetas fracturadas/total ensayadas
Engage 2 Puro	767,3	0
Engage 2 + 0,53%v/v Cu N°1	767,2	2/5
Engage 2 + 1,12%v/v Cu N°1	754,8	0
Engage 2 + 0,53%v/v Cu N°2	769,4	1/5
Engage 2 + 1,12%v/v Cu N°2	770	0
Engage 2 + 0,53%v/v Cu N°3	765,7	2/5
Engage 2 + 1,11%v/v Cu N°3	766,8	2/5
Engage 2 + 2%v/v Cu N°3	743,2	2/5
Engage 2 + 4%v/v Cu N°3	752,2	2/5

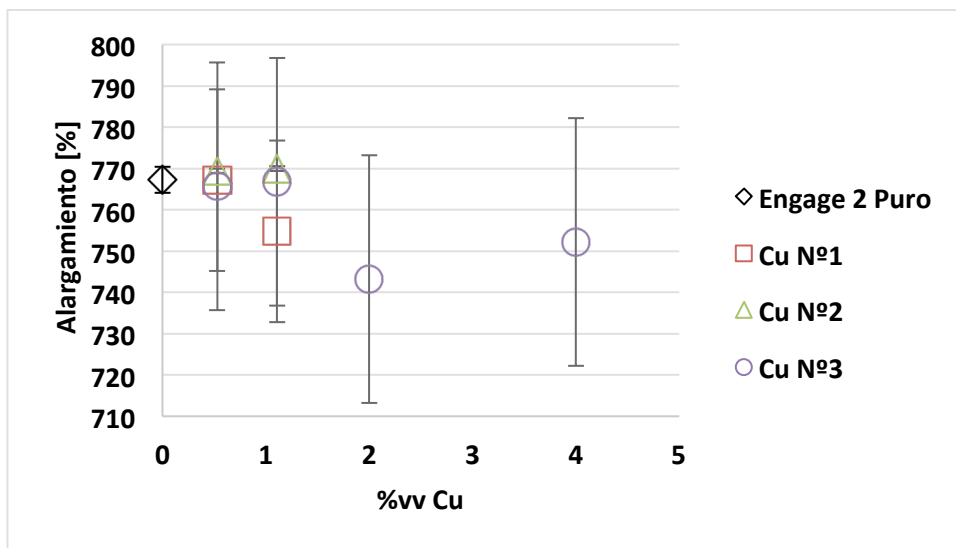


Figura 64: Alargamiento vs %v/v de relleno de cobre para materiales compuestos de Engage 2

El alargamiento a la rotura en tracción también se relaciona con las propiedades de las matrices. En este estudio, se obtuvo que los mayores descensos correspondieron a las matrices de mayor cristalinidad (HDPE y Engage 1), y prácticamente esta propiedad no se vio afectada para el Engage 2 (que corresponde al material más amorfo). Entonces se tiene una relación con la morfología de la matriz, mientras más elastómero el comportamiento del material en servicio, más parece costar causar un efecto en esta propiedad con la incorporación de relleno metálico.

El alargamiento, también se ve afectado por el porcentaje de relleno, su tamaño y adhesión a la matriz (esto último se relaciona con la resistencia a la tracción, que se analiza en la siguiente sección). En particular, para los materiales compuestos de matriz HDPE, al aumentar el porcentaje de partículas de cobre el alargamiento se ve mayormente afectado, mientras que para

los materiales de matriz *Engage 1*, el máximo descenso ocurre para la carga de 1,15%v/v de Cu N°2, que son las partículas más grandes.

7.3. Resistencia a la tracción

Es esta sección, se presentan los resultados para la resistencia a la tracción de los materiales estudiados.

7.3.1. Materiales compuestos de HDPE

En los resultados obtenidos, se observa que para todos los materiales se produce un aumento en la resistencia a la tracción respecto a la matriz pura. Es interesante observar que los mayores aumentos se producen para el más bajo porcentaje de refuerzo metálico, un 30% para el 0,58%v/v de Cu micrométrico (N°2), un 23% para el 1,22%v/v de Cu submicrométrico (N°1) y un 22% para el 0,58%v/v de Cu.nanométrico (N°3)

También, se observa que las diferencias entre los aumentos generados en esta propiedad no difieren significativamente cuando se analiza un solo tipo de partícula, excepto para el Cu N°2. En este caso, cuando se tiene un 1,22%v/v de carga, la resistencia a la tracción aumenta un 8%, bastante menor al 30% alcanzado para cuando se tiene un 0,58%v/v de relleno.

Tabla 19: Resultados obtenidos de la resistencia a la tracción para los materiales compuestos de HDPE.

Muestra	Resistencia a la Tracción [MPa]
HDPE Puro	27,3
HDPE + 0,58%v/v Cu N°1	32,3
HDPE + 1,22%v/v Cu N°1	33,7
HDPE + 0,58%v/v Cu N°2	35,6
HDPE + 1,22%v/v Cu N°2	29,5
HDPE + 0,58%v/v Cu N°3	33,4
HDPE + 1,22%v/v Cu N°3	33,1
HDPE + 2%v/v Cu N°3	32,2
HDPE + 4%v/v Cu N°3	30

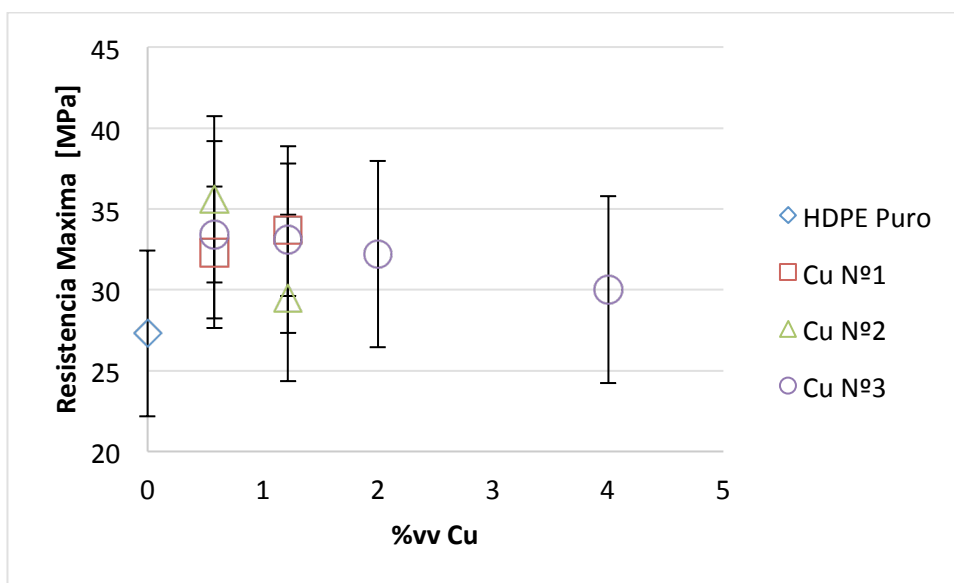


Figura 65: Resistencia máxima vs %v/v de relleno de cobre para materiales compuestos de HDPE

7.3.2. Materiales compuestos de Engage 1

En la figura 66, no se observa una tendencia definida de aumento o descenso para estos materiales, ya que en algunos se produce un ascenso y para otros un descenso, respecto a la matriz pura. El mayor aumento alcanza un 17% en los materiales de 1,15%v/v de Cu submicrométrico (N°1) y nanométrico, mientras que el mayor descenso se tiene para el material 1,15%v/v de Cu micrométrico (N°2). Este último comportamiento se atribuye a la mala adhesión que tendrían estas partículas en la matriz, dadas por su gran tamaño y forma laminar [4] [7] [24].

Tabla 20: Resultados obtenidos de la resistencia a la tracción para los materiales compuestos de Engage 1. Hay materiales que se fabricaron dos veces, se diferencian como 1 y 2.

Muestra	Resistencia a la Tracción (1) [MPa]	Resistencia a la Tracción (2) [MPa]
Engage 1 Puro	9,3	-
Engage 1 + 0,55%v/v Cu N°1	10,4	9,8
Engage 1 + 1,15%v/v Cu N°1	5,8	10,9
Engage 1 + 0,55%v/v Cu N°2	5,8	8,6
Engage 1 + 1,15%v/v Cu N°2	6,3	6,3
Engage 1 + 0,55%v/v Cu N°3	7,1	8,6
Engage 1 + 1,15%v/v Cu N°3	6	10,9
Engage 1 + 2%v/v Cu N°3	8,8	-
Engage 1 + 4%v/v Cu N°3	9,6	-

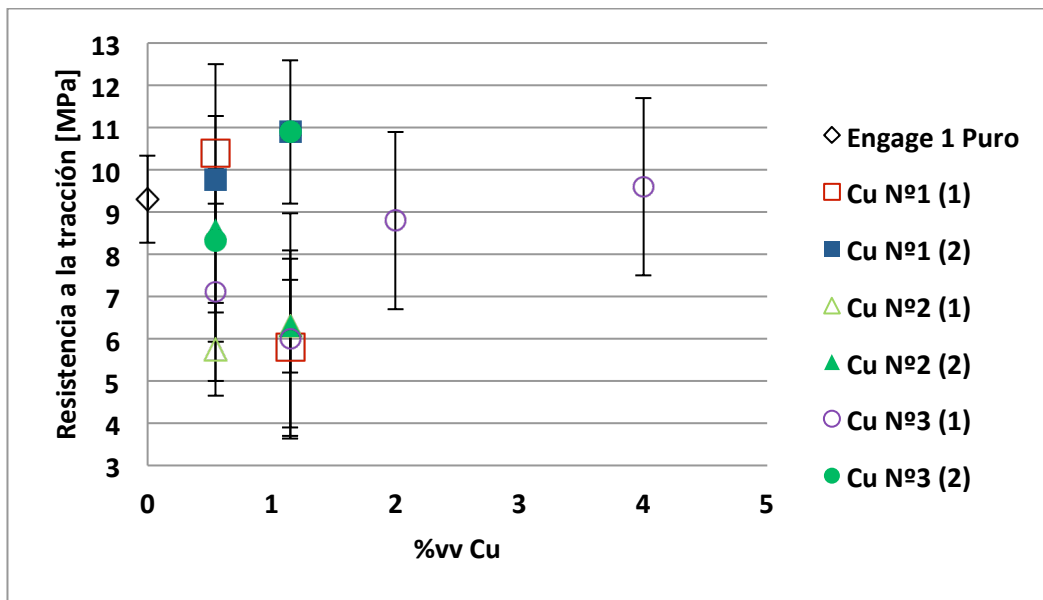


Figura 66: Resistencia Máxima vs %v/v relleno de cobre para materiales compuestos de *Engage 1*

7.3.3. Materiales compuestos de *Engage 2*

Al igual que en la sección 7.2.3, cabe destacar que no todas las probetas de los materiales de esta matriz alcanzaron la rotura, el número de probetas fracturadas se indica en la tabla 18.

En la figura 67, se observa un claro aumento en la resistencia a la tracción de estos materiales. Las mayores diferencias se presentan en los materiales con refuerzo de Cu nanométrico, alcanzando un 83% para el material de 4%v/v de carga. En este contexto, el modelo de Dannenberg de deslizamiento en la interface [38], plantea que para matrices elastómeras, e inclusiones como las metálicas que no interactúan con las cadenas del polímero, hay resbalamiento de las cadenas en las partículas, relajando la tensión interna del material cuando se somete a tensión. Este deslizamiento permite distribuir el esfuerzo y disipar mayormente la energía, evitando el rompimiento de cadenas. A este fenómeno se le atribuye el aumento considerable en la resistencia a la tracción de este tipo de materiales.

Tabla 21: Resultados obtenidos de la resistencia a la tracción para los materiales compuestos de *Engage 2*

Muestra	Resistencia a la Tracción [MPa]
Engage 2 Puro	12,75
Engage 2 + 0,53%v/v Cu N°1	14,40
Engage 2 + 1,12%v/v Cu N°1	14,00
Engage 2 + 0,53%v/v Cu N°2	17,20
Engage 2 + 1,12%v/v Cu N°2	17,40
Engage 2 + 0,53%v/v Cu N°3	17,00
Engage 2 + 1,11%v/v Cu N°3	21,40
Engage 2 + 2%v/v Cu N°3	23,6
Engage 2 + 4%v/v Cu N°3	23,3

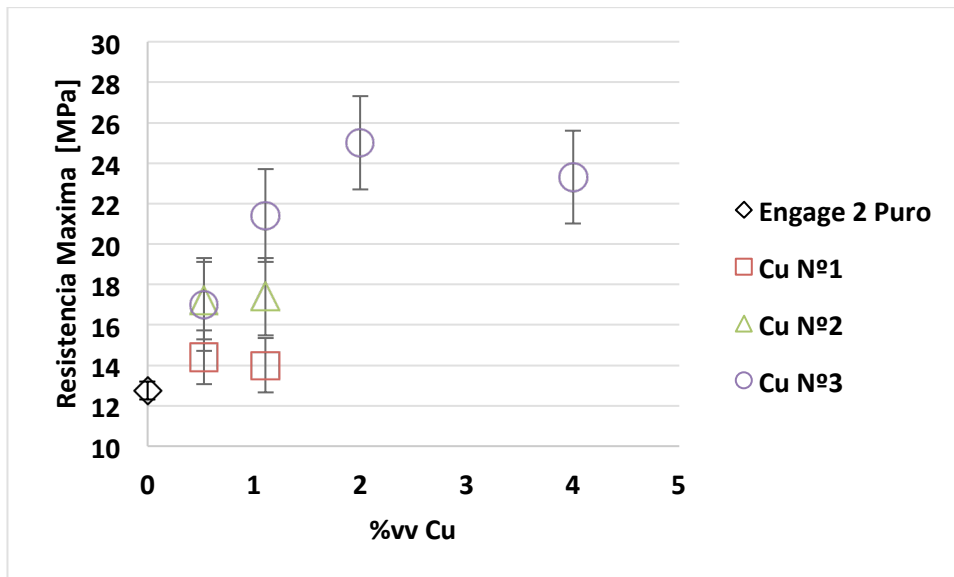


Figura 67: Resistencia máxima vs %v/v de relleno de cobre para materiales compuestos de *Engage 2*

Como propiedad, la resistencia a la tracción de un material compuesto reforzado con partículas está determinada por el tamaño de ellas, su carga y la adhesión interfacial partícula/matriz [30]. Este último factor es muy importante, ya que determina la efectividad de la transferencia de esfuerzos en el material al agregar una carga. Cabe destacar que los tres factores mencionados no siempre pueden separarse ya que los resultados vienen de la interacción de ello.

La inclusión de partículas duras en una matriz polimérica tiene dos efectos en la resistencia última a la tracción que compiten entre sí [4]:

- i) Debilitamiento del material por la concentración de esfuerzos que causan.

- ii) Barrera al crecimiento de grietas. Esto tiene como resultados muchas grietas pequeñas en lugar de una de gran tamaño, que es lo que ocurre cuando se tiene la matriz pura

Un esquema de lo ocurrido cuando el frente de grieta avanza en el interior del material se observa en la figura 68. Al moverse, puede quedar momentáneamente detenido en las posiciones ocupadas por las partículas metálicas (no deformables) insertas en el material. Al aplicar tensión, el frente de grieta comienza a moverse e interacciona con las partículas quedando momentáneamente anclado y frenando su propagación. Si el esfuerzo se sigue aplicando, el frente de grieta seguirá propagándose dejando tras la partícula una “cola”, resultado de la unión de los dos brazos del frente de grieta que han avanzado por lados diferentes.

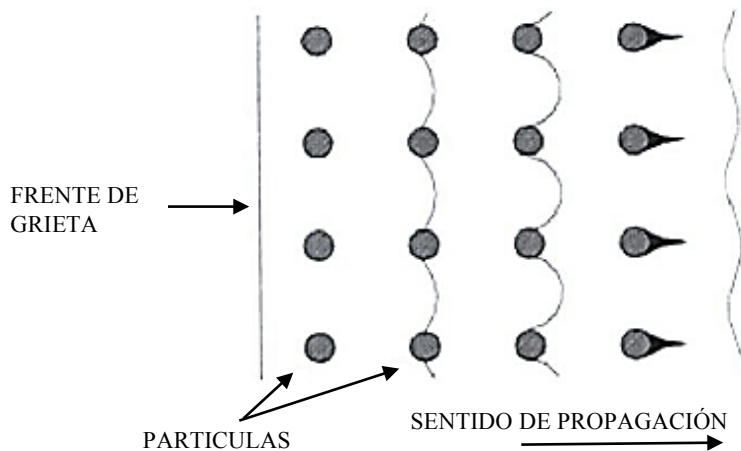


Figura 68: Esquema del despegue de partícula y crecimiento de vacíos en el material compuesto en tracción [43]

Este efecto aumenta si se tienen porcentajes de relleno muy altos y si las partículas son muy grandes, ya que el espacio entre partículas disminuye y la “cola” aumenta su tamaño. También, si la adhesión partícula – matriz es mala, se ve afectada esta propiedad, ya que se promueve la formación de huecos que facilitan la fractura del material (figura 69) [4] [7] [43].

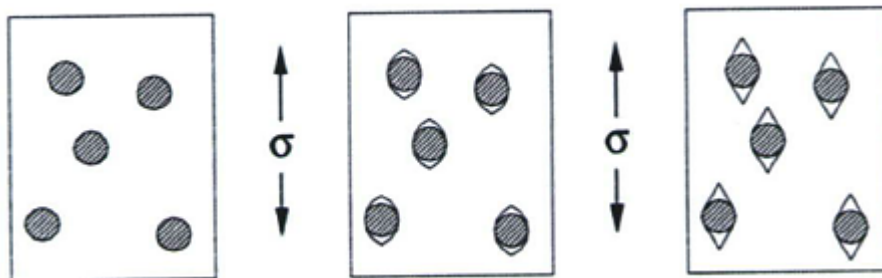


Figura 69: Representación esquemática del despegue de partícula y crecimiento de grietas durante la aplicación de un esfuerzo de tensión [43]

Este último análisis también aplica para el alargamiento a la rotura, ya que si las partículas actúan como sitios de formación de micro huecos, se interrumpe la deformación plástica, disminuyendo el alargamiento.

En este estudio, se obtuvo que los mayores aumentos en la resistencia a la tracción de los materiales fabricados ocurrieron para el relleno de cobre nanométrico. Por el contrario, con las partículas de micrométricas (las más grandes), en el *Engage 1* se obtuvo un descenso en la resistencia a la tracción (y alargamiento) mayor al 30%, y para el HDPE se alcanzó la menor alza de esta propiedad, alcanzando una diferencia del 8% para la carga del 1,22%v/v. Esto daría cuenta de que estas partículas de gran tamaño debilitan estos materiales más que reforzarlos, dado por la concentración de esfuerzos que producen. Este efecto también se observa en el HDPE para altos porcentajes de carga de las partículas nanométricas, por los aglomerados de gran tamaño formados.

Para el *Engage 2* no se tienen los mismos resultados que con las otras matrices. Esto se relaciona con la morfología material, al estar menos empaquetadas, las cadenas del polímero tienen mayor movilidad, lo que sumado al resbalamiento de las cadenas en las partículas de cobre, permite al material relajar tensiones (como se explicó en la sección 7.2).

Los resultados de las dos últimas secciones, alargamiento y resistencia a la tracción, se relacionan con la tenacidad, definida como la energía promedio absorbida por el material antes de la ruptura [J/m^3]. Esta propiedad se calculó según la relación (26), considerando para los cálculos los puntos pertenecientes a la curva esfuerzo – deformación representativa de cada material. Se tomó la variable “x”, correspondiente a la deformación e “y”, al esfuerzo, y se formaron pequeños rectángulos, formados por la diferencia de dos puntos consecutivos en “x” por la altura del primer punto “y” (figura 70).

$$Tenacidad = (x_2 - x_1)y_1 [J/m^3] \quad (26)$$

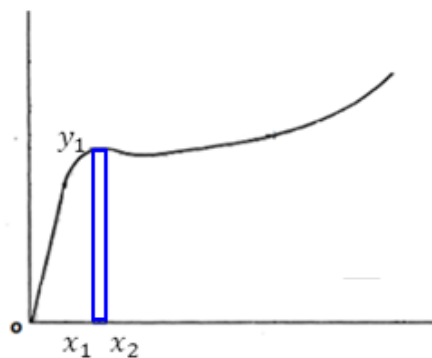


Figura 70: Esquema del cálculo de la tenacidad de los materiales como aproximación de la sumatoria de rectángulos formados por los puntos del gráfico

Lo primero que se rescata de los resultados obtenidos (tablas 22, 23, 24 y figuras 71, 72 y 73), es que los materiales más tenaces son los de matriz HDPE, le siguen los de matriz de *Engage 2* (dado así principalmente por su alto alargamiento) y finalmente los de matriz de *Engage 1*.

Para los materiales de HDPE y *Engage 1*, se tiene una tendencia a la disminución de la tenacidad que se atribuye principalmente a la baja en el alargamiento. Estas diferencias, respecto a las matrices puras, llegan a un 19% para el material de HDPE + 4%v/v de Cu N°3 y un 46% para el *Engage 1* + 1,15% Cu N°2. Como esta última propiedad casi no se ve afectada para el *Engage 2*, versus importante aumento en la resistencia a la tracción, los materiales de esta matriz

ven aumentada considerablemente su tenacidad, llegando a un aumento del 71% para el material reforzado con 4%v/v de Cu N°3.

Tabla 22: Resultados de la tenacidad para los materiales de HDPE

Muestra	Tenacidad [MJ/m ³]
HDPE Puro	132
HDPE + 0,58%v/v Cu N°1	138
HDPE + 1,22%v/v Cu N°1	123
HDPE + 0,58%v/v Cu N°2	138
HDPE + 1,22%v/v Cu N°2	112
HDPE + 0,58%v/v Cu N°3	126
HDPE + 1,22%v/v Cu N°3	116
HDPE + 2%v/v Cu N°3	113
HDPE + 4%v/v Cu N°3	107

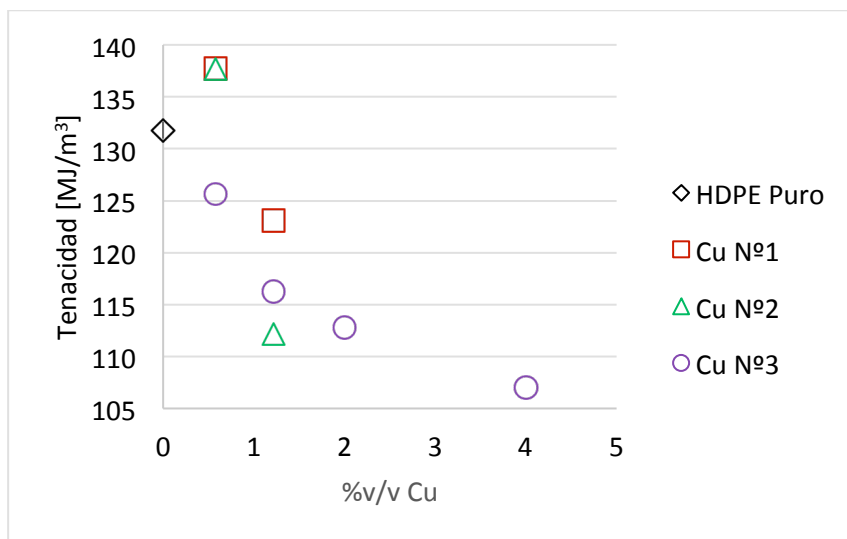


Figura 71: Tenacidad vs %v/v de relleno de cobre para materiales compuestos de HDPE

Tabla 23: Resultados de la tenacidad para los materiales de Engage 1

Muestra	Tenacidad [MJ/m ³]
Engage 1 Puro	24
Engage 1 + 0,55%v/v Cu N°1	23
Engage 1 + 1,15%v/v Cu N°1	25
Engage 1 + 0,55%v/v Cu N°2	18
Engage 1 + 1,15%v/v Cu N°2	13
Engage 1 + 0,55%v/v Cu N°3	19
Engage 1 + 1,15%v/v Cu N°3	26
Engage 1 + 2%v/v Cu N°3	22

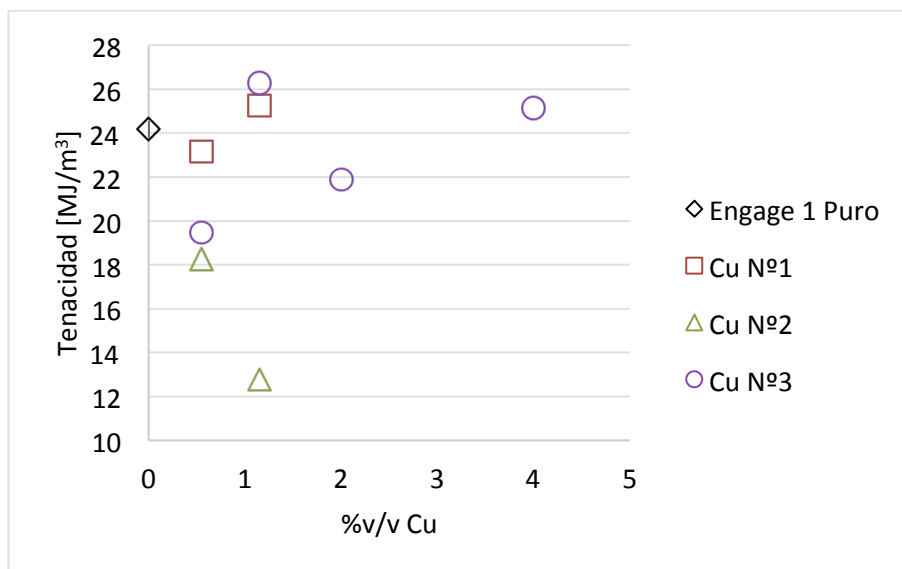


Figura 72: Tenacidad vs %v/v de relleno de cobre para materiales compuestos de *Engage 1*

Tabla 24: Resultados de la tenacidad para los materiales de *Engage 2*

Muestra	Tenacidad [MJ/m ³]
Engage 2 Puro	45
Engage 2 + 0,53%v/v Cu N°1	49
Engage 2 + 1,12%v/v Cu N°1	48
Engage 2 + 0,53%v/v Cu N°2	60
Engage 2 + 1,12%v/v Cu N°2	66
Engage 2 + 0,53%v/v Cu N°3	58
Engage 2 + 1,11%v/v Cu N°3	66
Engage 2 + 2%v/v Cu N°3	76
Engage 2 + 4%v/v Cu N°3	77

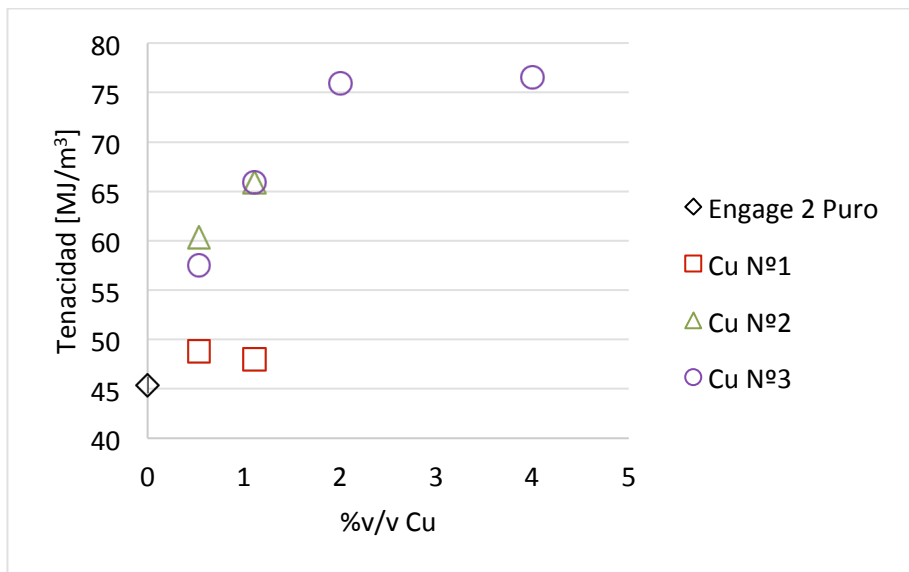


Figura 73: Tenacidad vs %v/v de relleno de cobre para materiales compuestos de *Engage 2*

8. ESTUDIO DE TERMO GRAVIMETRÍA: CURVAS TG

En los resultados obtenidos para los materiales de matriz de HDPE (Tabla 25, figuras 74 y 75), se observa que la temperatura de degradación máxima disminuye con la inclusión de relleno de cobre. En particular, para cada tipo de partícula, se tiene:

- **Cu N°1:** Registran los mayores descensos en la temperatura de degradación respecto a la matriz pura. Si se aumenta la carga, la temperatura de degradación también aumenta.
- **Cu N°2:** Registran los menores descensos en la temperatura de degradación respecto a la matriz pura. Si se aumenta la carga, al igual que las partículas anteriores, la temperatura de degradación también lo hace.
- **Cu N°3:** Provocan el descenso de la temperatura de degradación máxima. Hasta el 2%v/v de relleno, esta temperatura aumenta con la carga, sin embargo cuando la carga es del 4%v/v, esta temperatura desciende tres grados.

Tabla 25: Resultados obtenidos para los materiales de HDPE del estudio de termogravimetría en atmósfera de N₂

Matriz	Tipo de partícula	% v/v Cu	$T_{m\acute{a}x}$ degradación [°C]	% Masa residual
HDPE	-	0	493,8	0,19
	N°1	0,58	480,1	5,8
		1,22	486,8	10,6
	N°2	0,58	487,4	5,4
		1,22	490,7	10,2
	N°3	0,58	485	5,0
		1,22	488,8	28,4
		2	491,8	30,3
		4	488,3	37,6

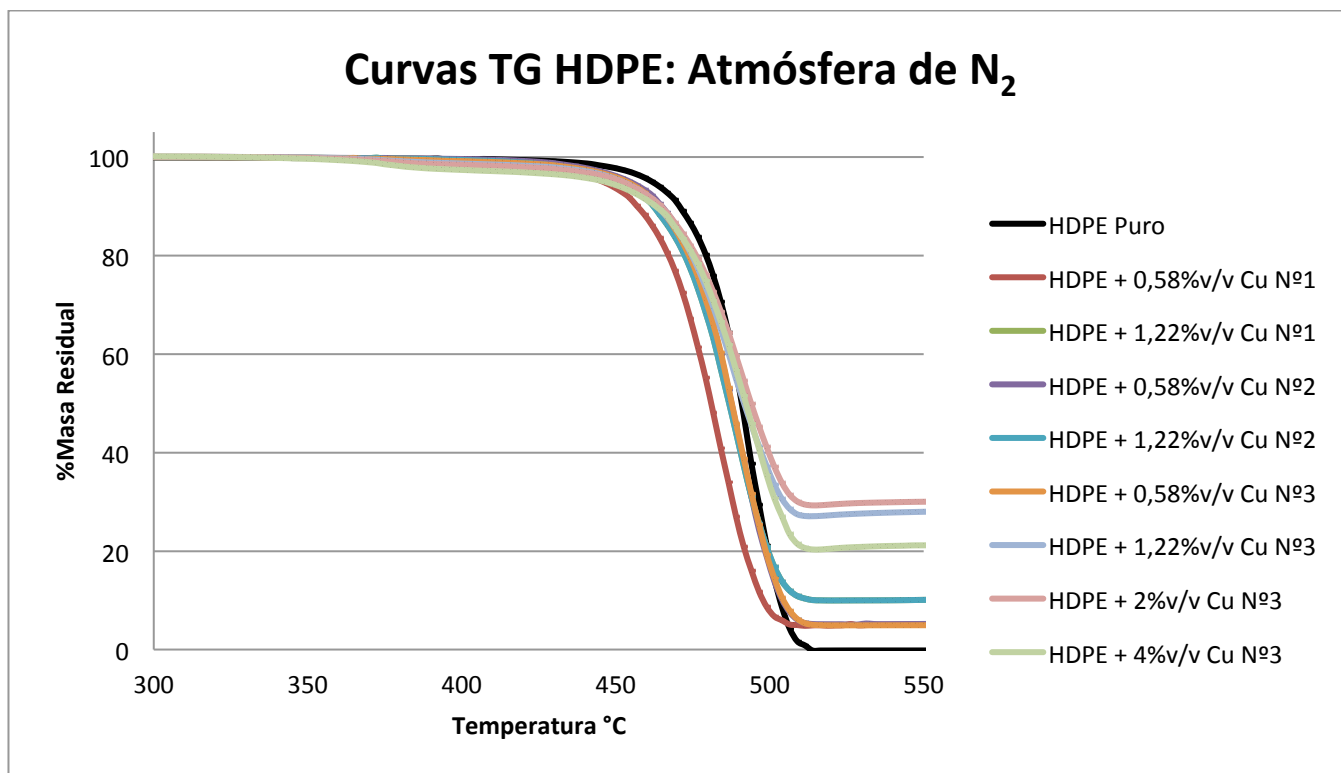


Figura 74: Curvas TG para los materiales compuestos de HDPE en atmósfera de N₂.

En la figura 75, se observa que la masa residual de la matriz pura es prácticamente nula, luego aumenta con el porcentaje de cobre. Para la menor carga (0,55%v/v) y todas las partículas, se obtiene que prácticamente toda la masa residual corresponde al porcentaje en peso de cobre añadido a la matriz, sin embargo, los mayores aumentos se obtienen para las partículas de relleno nanométrico y con los porcentajes de carga más altos. Cuando la carga es de un 4% en volumen, el porcentaje en peso del cobre corresponde al 27% (tabla 26). Este porcentaje de cobre no se mantiene como masa residual después del ensayo, sino que aumenta un 39%.

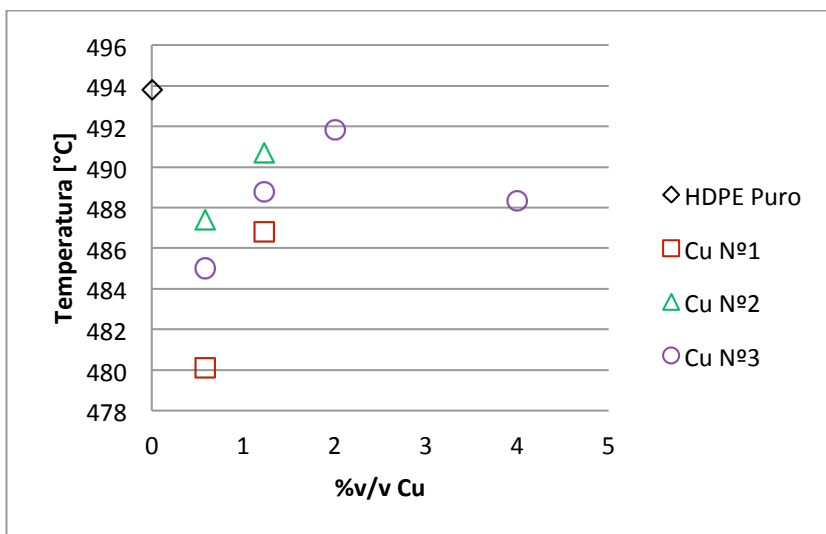


Figura 75: T° tasa de degradación máxima materiales de HDPE versus %v/v Cu en atmósfera de N₂

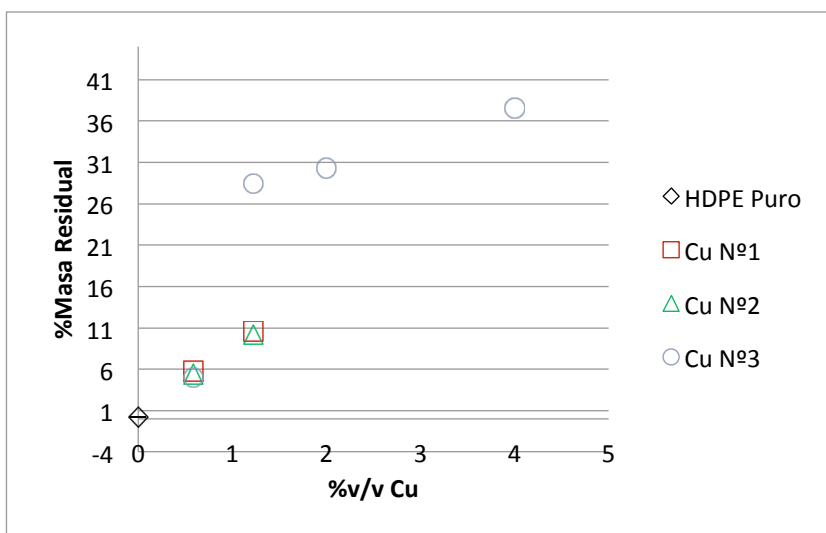


Figura 76 Porcentaje de masa residual de los materiales de HDPE en atmósfera inerte (N₂)

Tabla 26 Equivalencias de porcentaje de volumen de relleno de cobre en peso para el HDPE

% en volumen	Equivalencia % en peso
0,58	5
1,22	10
2	16
4	27

En la figura 77, se observa que la temperatura de degradación máxima disminuye con la inclusión de relleno de cobre para los materiales compuestos de matriz *Engage 1*.

Para cada tipo de partículas, se tiene:

- **Cu N°1:** Registran los menores descensos en la temperatura de degradación respecto a la matriz pura. Si se aumenta la carga, la temperatura de degradación decae levemente.
- **Cu N°2:** Registran los mayores descensos en la temperatura de degradación respecto a la matriz pura. Si se aumenta la carga, la temperatura de degradación también lo hace.
- **Cu N°3:** Provocan el descenso de la temperatura de degradación máxima. Mayormente se observa la tendencia al aumento de la temperatura de degradación con el aumento de la carga de cobre.

Tabla 27: Resultados obtenidos para los materiales de *Engage 1* del estudio de termogravimetría en atmósfera de N₂

Matriz	Tipo de partícula	% v/v Cu	T_{máx} degradación [°C]	% Masa residual
Engage 1	-	0	481,3	0,21
	N°1	0,55	478,3	5,5
		1,15	477,7	9,8
	N°2	0,55	473,7	25
		1,15	475,2	26,9
	N.3	0,55	477,2	21,8
		1,15	475,6	23,4
		2	476,5	29,1
		4	477,8	38,4

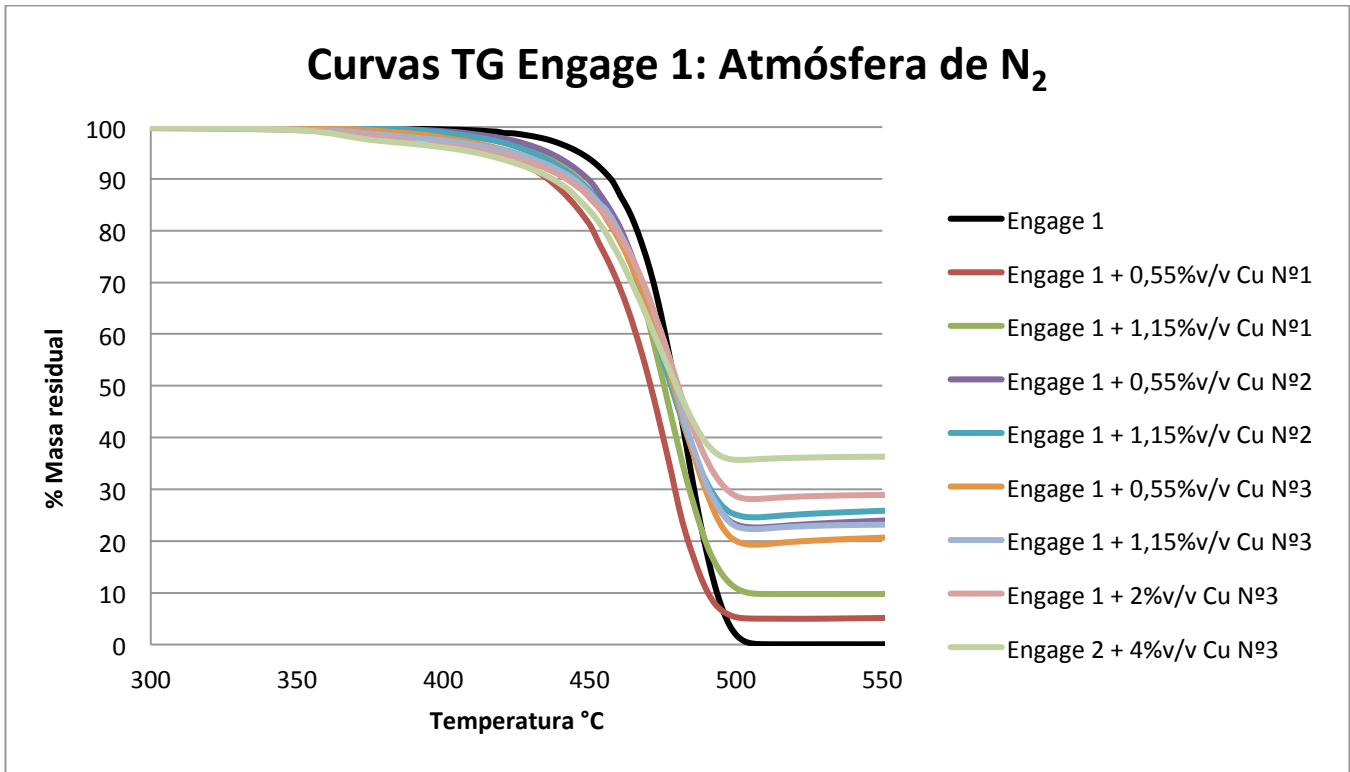


Figura 77: Curvas TG para los materiales compuestos de Engage 1 y atmósfera de N₂

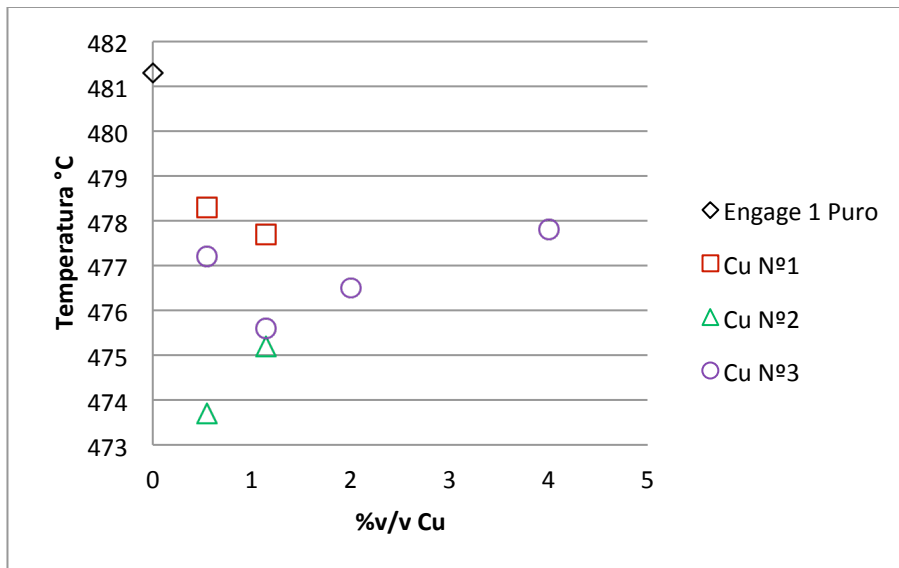


Figura 78: T° tasa de degradación máxima materiales de Engage 1 en atmósfera N₂

En la figura 79, se observa que la masa residual aumenta proporcionalmente con la carga de cobre. Respecto del efecto del efecto del tamaño de las partículas de cobre, en los porcentajes de carga más bajos las partículas de Cu micrométrico son las que mayor masa residual dejan, seguidos por las de Cu nanométrico y finalmente las de Cu submicrométrico.

El mayor porcentaje de masa residual se alcanza para la mayor carga de Cu nanométrico (4% v/v), alcanzando una diferencia del 32% respecto al 29% de porcentaje en peso correspondiente (tabla 28).

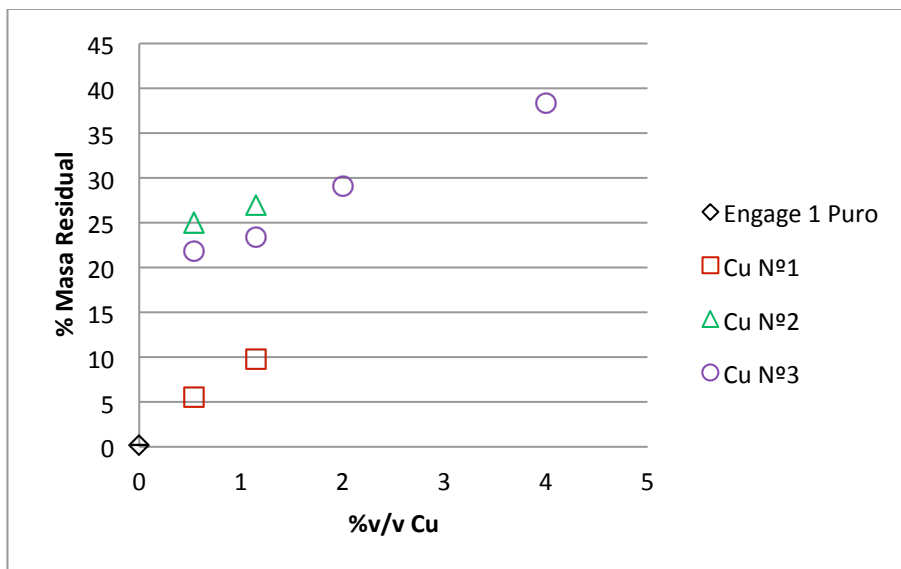


Figura 79 Porcentaje de masa residual materiales de Engage 1 en atmósfera inerte (N₂)

Tabla 28 Equivalencias de porcentaje de volumen de relleno de cobre en peso para el Engage 1

% en volumen	Equivalencia % en peso
0,55	5
1,15	10
2	17
4	29

En las figuras 80 y 81, se observa que la temperatura de degradación máxima disminuye con la inclusión de relleno de cobre para los materiales compuestos de matriz de Engage 2.

Para cada tipo de partículas, se tiene:

- **Cu N°1:** Si se aumenta la carga, la temperatura de degradación decae.
- **Cu N°2:** Si se aumenta la carga, la temperatura de degradación también lo hace.
- **Cu N°3:** Mayoritariamente, se observa la tendencia al descenso de la temperatura de degradación con el aumento de la carga de cobre.

Tabla 29 Resultados obtenidos para los materiales de Engage 2 del estudio de termogravimetría en atmósfera de N₂

Matriz	Tipo de partícula	% v/v Cu	T _{máx} degradación [°C]	% Masa residual
Engage 2	-	0	482,5	0,7
	N°1	0,533	483,8	5,4
		1,118	475,9	11,2
	N°2	0,533	467,4	5,4
		1,118	479,8	29,3
	N°3	0,533	453,6	5,9
		1,118	482,7	9,8
		2	481	31,3
		4	473,2	39,6

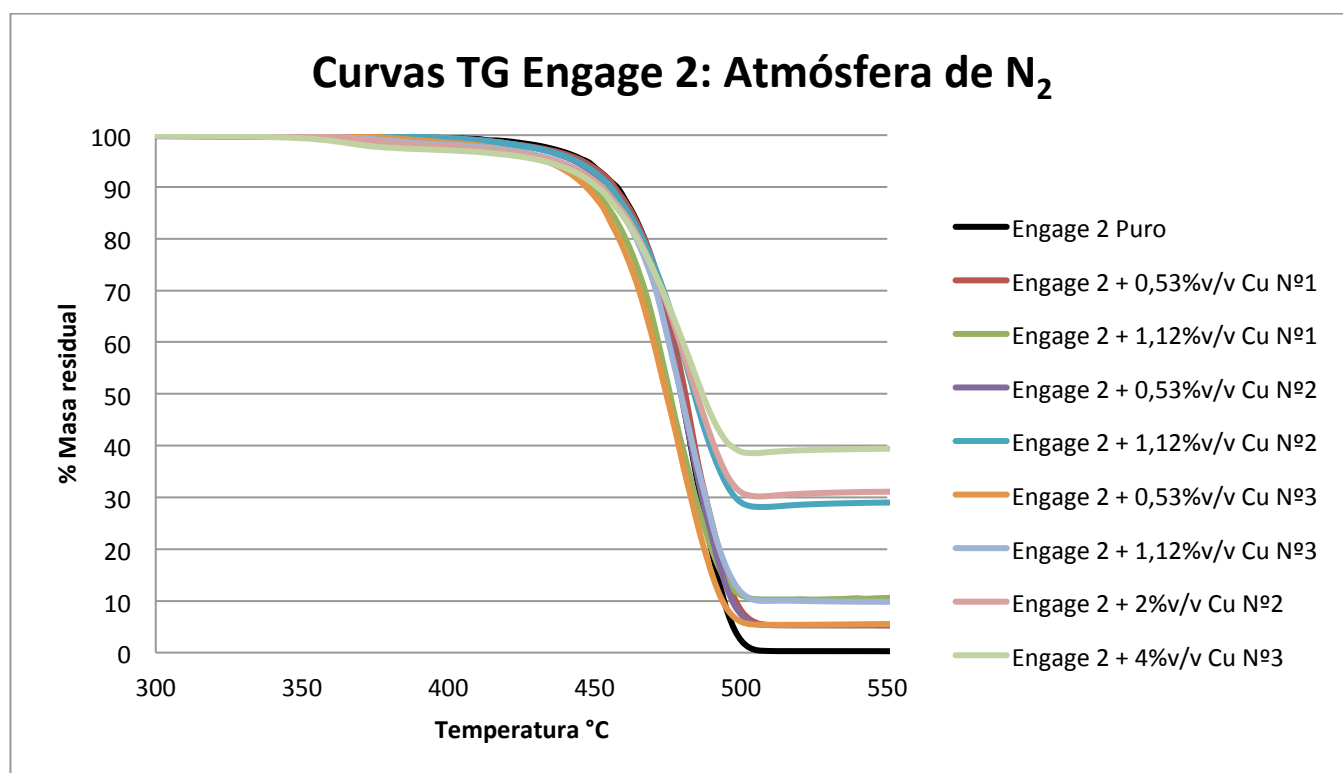


Figura 80 Curvas TG para los materiales compuestos de Engage 2 y atmósfera de N₂

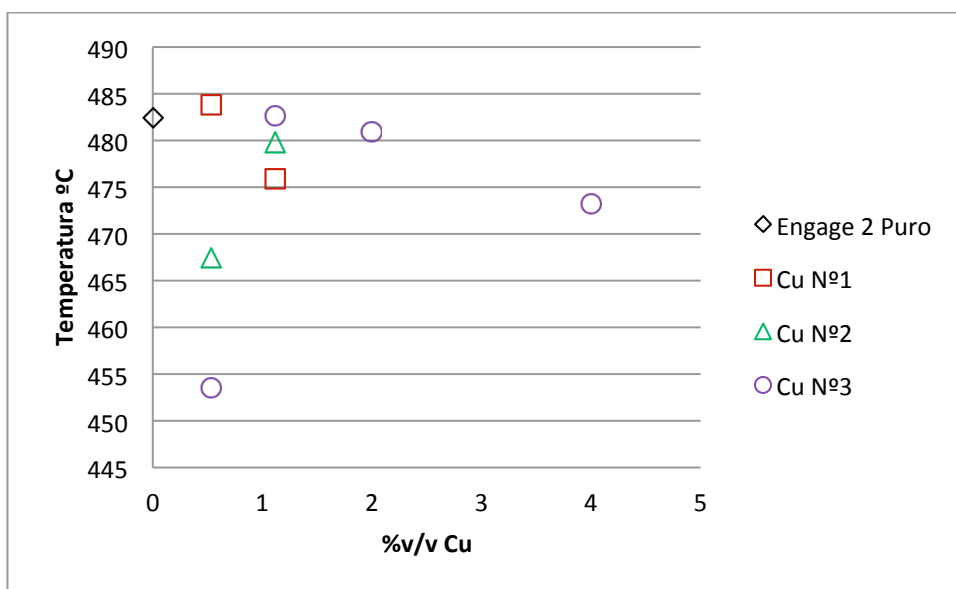


Figura 81 T° tasa de degradación máxima materiales de *Engage 2* en atmósfera inerte (N₂)

En la figura 82, se observa una tendencia proporcional del aumento de la masa residual con el contenido de cobre. En particular, para bajos porcentajes de carga de cobre, no hay grandes diferencias, excepto para el 10% en peso de Cu N°2, donde el resultado supera considerablemente el obtenido por las otras partículas.

Al aumentar el porcentaje de carga de cobre aumenta considerablemente la masa residual, el mayor porcentaje de masa residual se alcanza para la mayor carga de Cu N°3 (4% v/v), alcanzando una diferencia del 37% respecto al 29% de porcentaje en peso correspondiente (tabla 30).

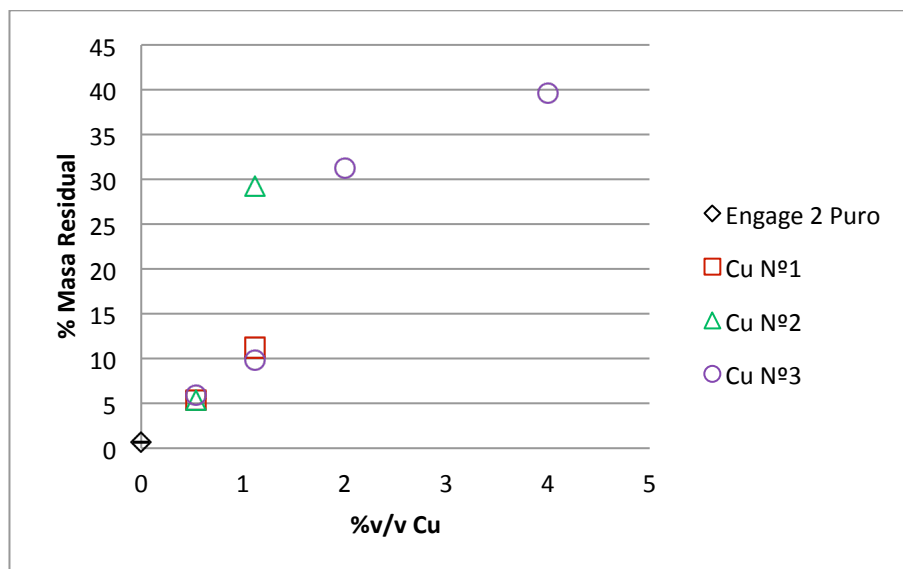


Figura 82 Porcentaje de masa residual materiales de *Engage 2* en atmósfera inerte (N₂)

Tabla 30 Equivalencias de porcentaje de volumen de relleno de cobre en peso para el Engage 1

% en volumen	Equivalencia % en peso
0,55	5
1,15	10
2	17
4	29

Para todos materiales de las tres matrices estudiados, se obtuvo una disminución de la temperatura de degradación máxima respecto a las matrices puras, dando cuenta del poder catalítico que otorga el cobre en las reacciones de degradación de estos materiales. Las temperaturas de degradación máxima de los materiales superaron los 450°C, y según las curvas TG, la degradación comienza sobre los 350°C.

En estudios anteriores, se ha observado el aumento de la masa residual con el contenido de relleno, superando el contenido en peso inicial agregado al preparar el material, lo que es atribuido a la formación de residuos carbonosos [44]. Para el caso de este estudio, para poder determinar lo que realmente queda en el remanente de cenizas, se hace necesaria la realización de análisis extra de composición química, como FTIR.

9. CONCLUSIONES

Como resultado de este trabajo, se concluye que en la fabricación de materiales compuestos de matriz termoplástica reforzada con partículas de cobre, a través de la técnica de mezclado en fundido, se produce una baja en el torque de la etapa de mezclado al aumentar la carga de cobre, dado por la nula interacción entre las partículas metálicas y las cadenas del polímero.

Acerca de la distribución del relleno nanométrico de cobre en la matriz, se tiene que las partículas tienden aglomerarse y distribuirse uniformemente, en todas las matrices, como aglomerados, los que se hacen más notorios, a través de microscopía SEM, al aumentar su carga. Además, según el tipo de matriz, cambia la macro morfología del perfil observado.

Respecto a las propiedades mecánicas de los materiales compuestos, se concluye que el aumento del módulo de Young depende del tipo de matriz, carga y tamaño de partícula. El mayor reforzamiento, se alcanzó con la matriz de *Engage 2* y las partículas nanométricas de cobre, y a mayores fracciones volumétricas. Los altos valores obtenidos experimentalmente, no son predichos por el modelo de Halpin – Tsai, sino que son mejor modelados por el modelo de agregación primaria, aunque no completamente.

El alargamiento disminuye con la fracción volumétrica de cobre. Las partículas más grandes maximizan este efecto, observado principalmente en el *Engage 1*. Que para el *Engage 2* esta propiedad no se vea prácticamente afectada se atribuye a su morfología.

La resistencia a la tracción alcanza los mayores valores para bajas fracciones volumétricas de cobre para las matrices de HDPE y *Engage 1*, para esta última matriz, las partículas micrométricas disminuyen esta propiedad. Para el caso del *Engage 2*, aumentar considerablemente con la carga de cobre, alcanzando los mayores valores para la fracción volumétrica más alta.

Las dos últimas propiedades mecánicas mencionadas se relacionan con la tenacidad de los materiales. Para el HDPE y en *Engage 1*, se tiene un descenso de esta propiedad, mientras que el *Engage 2*, registra el más importante aumento en la tenacidad.

De los estudios de termogravimetría, se concluye que el cobre tiene un efecto catalítico en las reacciones de degradación del material en atmósfera inerte. Además, existe un aumento de la masa residual con el porcentaje de cobre añadido.

Los materiales compuestos de matriz termoplástica reforzada con cobre ofrecen una importante mejora en la rigidez respecto a los termoplásticos puros. El importante aumento en la tenacidad de la matriz de comportamiento elastómero termoplástico, podría aprovecharse en aplicaciones que requieran alta resistencia al desgaste y deformación, como una alternativa a las mangueras embebidas con cobres utilizadas en el transporte neumático a granel. En la industria médica podría ser un reemplazo a las fibras utilizadas en las mallas sintéticas internas usadas en cirugías de prolapso órgano pélvico.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] ASHBY M. 2005. *Materials Selection in Mechanical Design*. 3^a ed. Burlington: Butterworth-Heinemann. 602 p.
- [2] Q. YUAN, R. MISRA. *Polymer Nanocomposite: current understanding and issues. Materials Science and Technology*. (2006) Vol. 22 No.7, 742 – 755.
- [3] MUÑOZ A. FERNÁNDEZ M. *Polymeric materials with antimicrobial activity. Progress in Polymer Science*. (2012) Vol. 37, 281 – 339.
- [4] FU S-Y, FENG XQ. *Effect of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. Composites Part B: 39* (2008), 933 - 961.
- [5] COBRE PRO SALUD. Antimicrobiano. [en línea] <<http://www.cobrepasalud.cl/2012/06/01/antimicrobiano-2/>> [consulta: 10 diciembre 2013]
- [6] XIA X., XIE C., *Effect of implanted Cu/low – density polyethylene nanocomposite on the morphology of endometrium in the mouse. Fertility and sterility* (2007), vol. 88, 472 – 478.
- [7] X. XIAND, C.XIE; S. CAI. *Effect of the loading and size of copper particles on the mechanical properties of novel Cu/LDPE composites for use intrauterine devices. Materials Science and Engineering A* 429 (2006), 329 - 333.
- [8] D. BIKIARIS, K.TRIANTAFYLLIDIS. *HDPE/Cu-nanofiber nanocomposites with enhanced antibacterial and oxygen barrier properties appropriate for food packaging applications. Materials Letters* (2013), vol. 93, 1-4.
- [9] CROSBY A., LEE J.Y. *Polymer Nanocomposites: The nano Effect on Mechanical Properties. Polymers Reviews* (2008) 47:2, 217 - 229.
- [10] DORIGATO A., DZENIS Y., PEGORETTI A. *Filler aggregation as a reinforcement mechanism in polymer nanocomposites. Mechanics of Materials* (2013), vol. 61, 79 – 90.
- [11] B. BIRD, R. ARMSTRONG. 1977. *Dynamics of polymeric liquids. Fluid Mechanics, Vol. 1*. Estados Unidos: John Wiley & Sons Inc. 470 p.
- [12] F. BILLMEYER. *Ciencia de los polímeros*. 1975. España: Editorial Revertee. 581 p.
- [13] F.BLANCO. *Cristalinidad en polímeros [Apunte]*. España, Universidad de Oviedo. 14 p.
- [14] M. BELTRÁN, A. MARCILLA. 2010. *Tecnología de Polímeros, Procesado y Propiedades*. España: Publicaciones Universidad de Alicante. 273 p.
- [15] H. BARNES, J. FUTTON, K. WALTERS. 1989. *An Introduction to Rheology*. Amsterdam: El Sevier. 185 p.
- [16] GROOVER M. *Fundamentos de Manufactura Moderna: Materiales, procesos y sistemas*. 3^a ed. (2007). México D.F: McGraw-Hill. 1038 p.

[17] MENDEZ A., L. PEREZ, A. PANIAGUA. Determinación de la viscosidad de fluidos newtonianos y no newtonianos (una revisión del viscosímetro de Couette). *Lat. Am. J. Phys. Educ.* (2010) Vol. 4, No. 1.

[18] LA WEB DE LOS ADHESIVOS. [en línea] <<http://www.losadhesivos.com/elastomero.html>> [consulta: 2 de Julio 2014]

[19] R. SEYMOUR, C. CARRAHER. *Introducción a la química de los polímeros*. 3ª ed. (2002). Barcelona: Reverte. 685 p.

[20] PEACOCK A. 2000. *Handbook of Polyethylene*. New York, Marcel Dekker. 535p.

[21] S. BENSANON, J. MINIK. *Classification of Homogeneous Ethylene - Octene Copolymers Based on Comonomer Content*. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* (1996) vol. 34, 1301 – 1315.

[22] F.L MATHEWS, R. R. (1994). *Composite Materials: Engineering and Science*. London: Chapman & Hall.

[23] FU S-Y, FENG XQ. *Effect of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites*. *Composites Part B*: 39 (2008), 933 - 961.

[24] A.S. LUYT, J.A. MOLEFI, H. KRUMP. *Thermal, mechanical and electrical properties of copper powder filled low - density and linear low - density polyethylene composites*. *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006), 1629 - 1636.

[25] WU Y, JIA Q., YU D. *Modeling Young's modulus of rubber-clay nanocomposites using composite theories*. *Polymer Testing* (2004) Vol. 23, 903 -909.

[26] DZENIS Y. *Effect of aggregation of adispersed rigid filler on the elastic characteristics of a polymer composite*. *Compostie Materials* (1986) 22, 14 – 22.

[27] MEYYAPPAN, M. *Carbon Nanotubes; Science and Aplications* (2005) CRC Press.

[28] ZAPATA P., TAMAYO L., PÁEZ M. *Nanocomposites based on polyethylene and nanosilver particles produced by metallocenic in situ polymerization: synthesis, characterization and antimicrobial behavior*. *European Polymer Journal* (2011). Vol 44, 1541 – 1549

[29] PALZA H. GUTIERREZ S., DELGADO K., SALAZAR O., FUENZALIDA V., AVILA JL., FIGUEROA G., QUIJADA R. *Toward tailor – made biocide naterials based on poly(propylene)/copper nanoparticles*. *Macromol Rapid Comun* (2010) 565 -7.

[30] LE STRAT D., DALMAS F., RANDRIAMAHEFA S. *Mechanical reinforcement in model elastomer nanocomposites with tuned microestructure and interactions*. *Polymer* (2013) vol. 54, 1466- 1479.

[31] SPANOUDAKIS J., YOUNG RJ. *Crack propagation in a glass particle – filled epoxy – resine*. *Effect of particle – volume fraction and size*. *Journal Materials* (1984) 9, 473 - 86.

[32] ZHU ZK., YANG Y., YIN J., QI ZN. *Preparation and properties of organosoluble polyimide/silica hybrid materials by sol – gel process. Journal Applications of Polymers Science* (1999) 73, 2977- 84.

[33] CHAO H., RIGGLEMAN R. *Effect of particle size and grafting density on the mechanical properties of polymer nanocomposites. Journal of Polymer* (2013) vol. 54, 5222 - 5229.

[34] PALZA H., VERGARA R., ZAPATA P. *Composites of polypropylene melt blended with synthesized silica nanoparticles. Composites Science and Technology* (2011) vol. 71, 535 – 540.

[35] EINSTEIN A. 1956. *Investigation on theory of Brownian motion*. New York: Dover.

[36] GUTH E. *Theory of filler reinforcement. Journal of Applied Sciences* (1945) vol. 16, 5- 20.

[37] BHATTACHARYA M., BHOWMICK A. *Polymer – filler interaction in nanocomposites: New interface area function to investigate swelling behavior and Young modulus. Polymer* (2008) vol. 49, 4808 - 4818.

[38] T. SABU, CHIN HAN C. *Natural Rubber Materials. Volume 2: Composites and Nanocomposites*. (2014). Cambridge: RSC Polymer Chemistry Series No. 8.

[39] L. NHLAPO, A. LUYT. *Thermal and Mechanical Properties of LDPE/Sisal Fiber Composites Compatibilized with Functionalized Paraffin Waxes. Journal of Applied Polymer Science* (2012) Vol. 123, 3627 – 3634.

[40] SUI G., ZHONG W., REN X., *Structure, mechanical preoperties and friction behavior of UHMWPE/ HDPE/ Carbon nanofibers. Materials Chemistry and Physics* (2009) Vol.115, 404 – 412.

[41] AL-SALEH M., GELVES G., SUNDARARAJ U., *Carbon nanofiber/polyethylene nanocomposite: Precessing behavior, microstructure and electrical properties. Materials and Design* (2013) vol.52, 128 – 133.

[42] L. NHLAPO, A. LUYT. *Thermal and Mechanical Properties of LDPE/Sisal Fiber Composites Compatibilized with Functionalized Paraffin Waxes. Journal of Applied Polymer Science* (2012) Vol. 123, 3627 - 3634

[43] ALVAREZ Vargas Mariella Priscilla. *Propiedades eléctricas y mecánicas de compósitos poliméricos conductores basados en partículas metálicas incorporadas en matrices poliméricas*. Tesis (Doctor en ciencias de la ingeniería, Mención ciencia de los materiales) Santiago, Chile. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, 2006. 233 h.

[44] E. TABOADA, G. CABRERA, R. JIMENEZ. *A kinetic study of the thermal degradation of Chitosan - Metal complexes. Journal of Applied Polymer Science* (2009) Vol. 114, 2043 – 2052.

ANEXOS

Los resultados mostrados para el límite de fluencia mostrados en este capítulo para todos los materiales, se calcularon estimando el final de la parte elástica de la curva promedio calculada para cada mezcla, como promedio de todas las probetas ensayadas.

ANEXO A: Resultados del límite de fluencia y esfuerzo de estirado para los materiales de HDPE

Tabla A1: Resultados para el límite de Fluencia y esfuerzo de estirado para los materiales de HDPE

Muestra	Límite de fluencia [MPa]	Esfuerzo de estirado en frío [MPa]
HDPE Puro	23,5	15,0
HDPE + 0,58%v/v Cu N°1	21,4	14,6
HDPE + 1,22%v/v Cu N°1	22,8	15,9
HDPE + 0,58%v/v Cu N°2	26,4	17,7
HDPE + 1,22%v/v Cu N°2	27,5	18,4
HDPE + 0,58%v/v Cu N°3	27,3	18,7
HDPE + 1,22%v/v Cu N°3	23,5	18,6
HDPE + 2%v/v Cu N°3	23,8	17,4
HDPE + 4%v/v Cu N°3	26,5	19,4

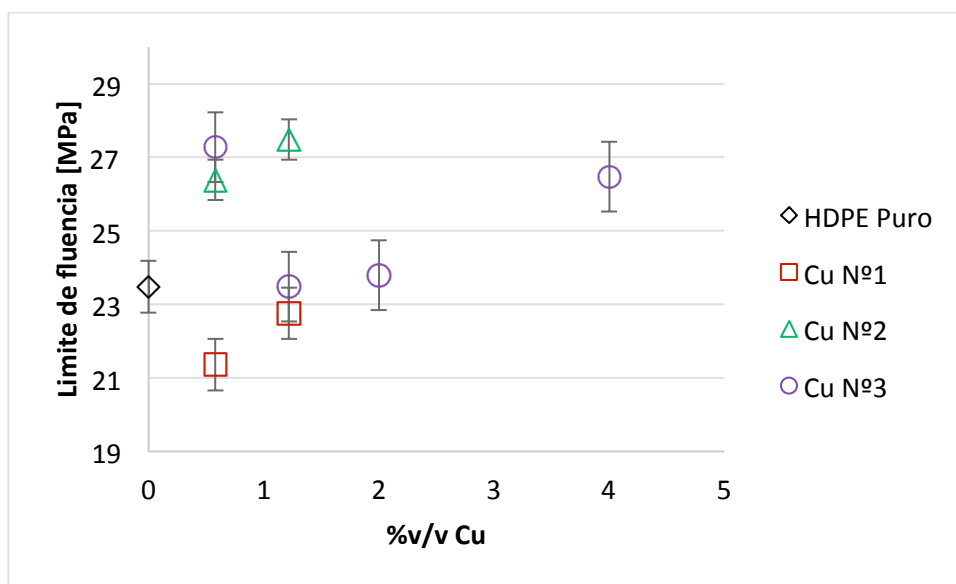


Figura A1: Límite de fluencia vs %v/v de relleno de cobre para materiales compuestos de HDPE

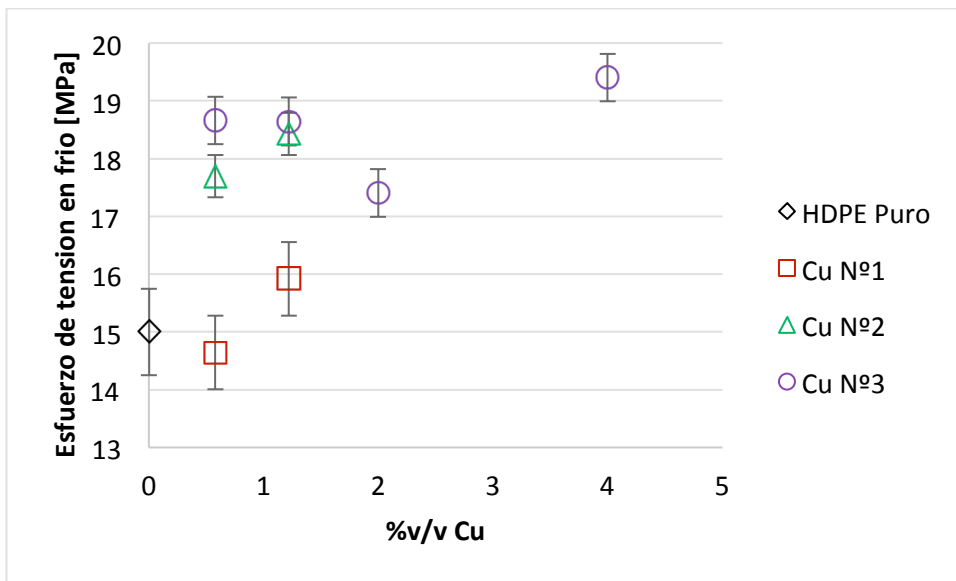


Figura A2: Esfuerzo de estirado en frío vs %v/v de relleno de cobre para materiales compuestos de HDPE

ANEXO B: Resultados del límite de fluencia para los materiales de *Engage 1*

Tabla 31: Resultados obtenidos del límite de fluencia para los materiales compuestos de *Engage 1*

Muestra	Límite de fluencia [MPa]
<i>Engage 1 Puro</i>	3,3
<i>Engage 1 + 0,55%v/v Cu N°1</i>	3,6
<i>Engage 1 + 1,15%v/v Cu N°1</i>	3,8
<i>Engage 1 + 0,55%v/v Cu N°2</i>	3,3
<i>Engage 1 + 1,15%v/v Cu N°2</i>	3,7
<i>Engage 1 + 0,55%v/v Cu N°3</i>	4,3
<i>Engage 1 + 1,15%v/v Cu N°3</i>	3,7
<i>Engage 1 + 2%v/v Cu N°3</i>	4,0

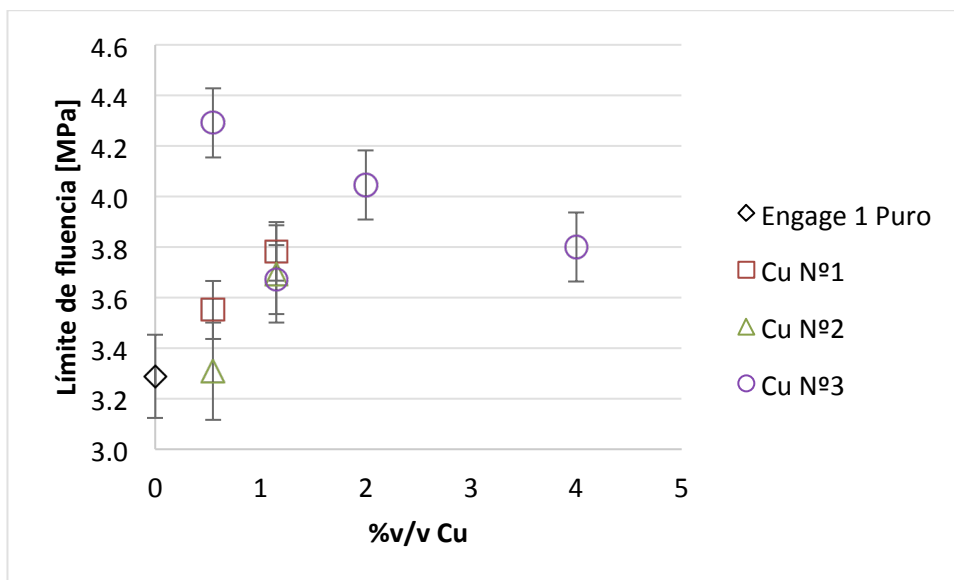


Figura B1: Límite de fluencia vs %v/v de relleno de cobre para materiales compuestos de *Engage 1*

ANEXO C: Resultados del límite de fluencia para los materiales de Engage 2

Tabla C1: Resultados obtenidos del Módulo de Young para los materiales compuestos de Engage 2

Muestra	Límite de fluencia [MPa]
Engage 2 Puro	1,6
Engage 2 + 0,53%v/v Cu N°1	1,7
Engage 2 + 1,12%v/v Cu N°1	1,6
Engage 2 + 0,53%v/v Cu N°2	1,8
Engage 2 + 1,12%v/v Cu N°2	1,9
Engage 2 + 0,53%v/v Cu N°3	1,7
Engage 2 + 1,11%v/v Cu N°3	1,9
Engage 2 + 2%v/v Cu N°3	2,3
Engage 2 + 4%v/v Cu N°3	2,2

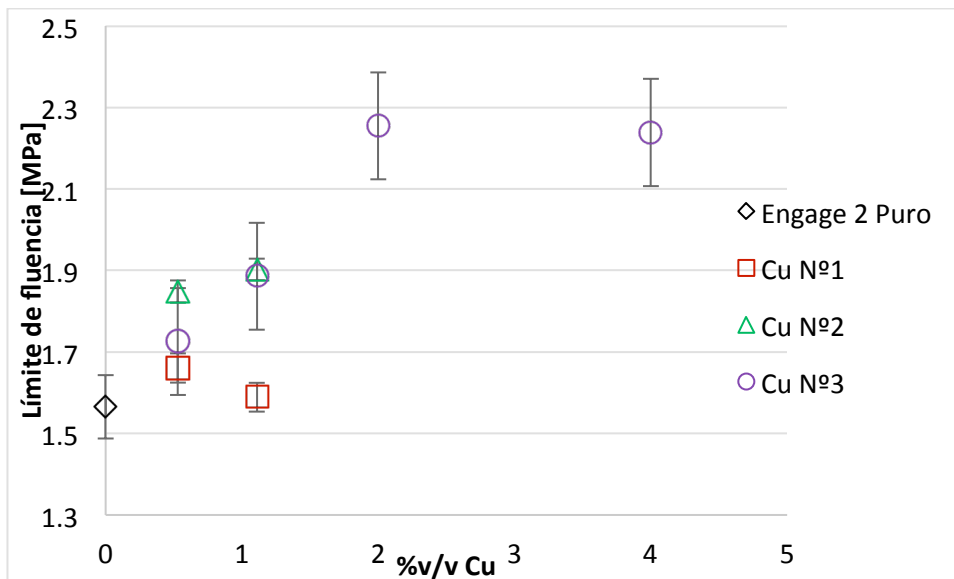


Figura C1: Límite de fluencia vs %v/v de relleno de cobre para materiales compuestos de Engage 2

ANEXO D: Resultados del módulo elástico de los compósitos (E_c) y matriz (E_m) calculados por Halpin – Tsai y experimentales.

Tabla D1: Resultados de E_c/E_m predicho por Halpin - Tai para todas las muestras realizadas

Nº muestra	Matriz	Tipo de partícula	%v/v Cu	$(E_c/E_m)_{teórico}$	n	$(E_c/E_m)_{experimental}$
1	HDPE	0	0	-	0,98	-
2		Cu N°1	0,58	1,012	0,983	1,051
3			1,23	1,024	0,983	1,135
4		Cu N°2	0,58	1,012	0,983	1,125
5			0,58	1,012	0,983	1,164
6		Cu N°3	0,58	1,012	0,983	1,087
7			1,23	1,024	0,983	1,160
8			2	1,040	0,983	1,236
9			4	1,082	0,983	1,164
10	0		0	-	1,00	-
11	Engage ⁱⁱ 1	Cu N°1	0,55	1,011	0,998	1,078
12			1,14	1,023	0,998	1,079
13		Cu N°2	0,55	1,011	0,998	1,078
14			1,14	1,023	0,998	1,103
15		Cu N°3	0,55	1,011	0,998	1,220
16			1,14	1,023	0,998	1,204
17			2	1,041	0,998	1,334
18			4	1,083	0,998	1,486
19	Engage 2	0	0	-	1,00	-
20		Cu N°1	0,53	1,011	1,000	1,033
21			1,12	1,023	1,000	1,073
22		Cu N°2	0,53	1,011	1,000	1,016
23			1,12	1,023	1,000	1,130
24		Cu N°3	0,53	1,011	1,000	1,057
25			1,12	1,023	1,000	1,154
26			2	1,041	1,000	1,577
27	4		1,083	1,000	1,610	

ⁱⁱSe consideró el promedio de los materiales fabricados.