

INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE PROCESO SOBRE LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS Y MECÁNICAS DE NANOCOMPUESTOS DE PP/EVA/NANOARCILLA

J. S. Hernández-Valdez¹, E. Ramírez-Vargas^{1*}, R. Álvarez Flores², M. Valera-Zaragoza¹

^{1*} Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna 140 Saltillo, Coahuila, 25100, México.
evargas@ciqa.mx

² Instituto Tecnológico de Saltillo

Abstract– Los nanocompuestos polímero-nanoarcilla han sido estudiados ampliamente como consecuencia del incremento en sus propiedades, éstas dependen de las características moleculares de la arcilla órgano-modificada y del polímero, así como del proceso de obtención. En el presente trabajo se muestra el efecto de las condiciones de procesamiento en fundido; como temperatura, velocidad de husillo, protocolo de mezclado y configuración de los elementos de mezclado sobre las características físico-mecánicas de un sistema complejo formado por PP-EP, EVA y arcillas órgano-modificadas. Los resultados establecieron que la secuencia de incorporación de los componentes influye en el grado de intercalación, observándose una mayor preferencia de la arcilla con el EVA que con el PP-EP debido al carácter polar de los grupos acetato en el EVA. Las propiedades de flujo sufrieron modificación como efecto del cambio en el grado de intercalación-exfoliación. Una alta temperatura indujo una mayor fluidez en el EVA y menor tiempo de residencia provocando una menor dispersión de las nanoplacas en los híbridos EVA/nanoarcilla. Las propiedades mecánicas, específicamente el módulo se incrementó como consecuencia del incremento en la dispersión de las nanoplacas. El esfuerzo de corte provocado por el diseño del extrusor fue el factor predominante para los cambios reológicos y mecánicos en los sistemas ternarios.

Introducción

La exfoliación de nanoplacas de una arcilla de montmorillonita sobre una matriz polimérica está en dependencia de las características del polímero y del modificante orgánico. Sin embargo, el método de obtención juega un papel importante en la formación de los nanocompuestos. Se ha reportado que las condiciones del proceso en fundido tienen efectos sobre el grado de exfoliación en nanocomposites de Nylon 6¹ y Polipropileno². Dennis y colaboradores¹ mencionan que existe un óptimo en el tiempo de residencia y la intensidad de corte para obtener estructuras con un alto grado de dispersión, donde la intensidad de corte depende del diseño de los elementos de mezclado. Por su parte, Zhu y colaboradores² reportaron que además del efecto de la configuración del husillo sobre la exfoliación, el protocolo de mezclado también muestra alguna influencia sobre el índice de fluidez (MFI) de los nanocompuestos. Necesariamente, no son las únicas variables que pueden establecer la formación de estructuras exfoliadas en sistemas obtenidos mediante mezclado en fundido. En algunos casos, la temperatura puede también influir en la intercalación como lo reportaron Li y colaboradores³, quienes estudiaron sistemas híbridos de EVA/arcilla, donde una alta temperatura afectó la dispersión de las nanoplacas. Por lo tanto, en el presente trabajo, se muestra la obtención de nanocompuestos basados en la mezcla de PP/EVA, enfocando el estudio hacia los cambios estructurales y en propiedades finales causados por los parámetros de procesamiento y el protocolo de mezclado.

Sección Experimental

Material

Se utilizó un copolímero heterofásico de PP-EP de Montell Polyolefins Inc. con índice de fluidez de 4.0 dg/min y una densidad de 0.9 g/cm³. El contenido de etileno fue del 8 % en peso. El copolímero

de EVA fue de Du Pont Inc. con un índice de fluidez de 8.0 dg/min y una densidad de 0.94 g/cm³. El contenido de acetato de vinilo (VA) fue de 18 % en peso. La arcilla modificada orgánicamente con dimetil ditallowhidrogenado amonio cuaternario denominada Cloisite 20A (C20A) fue proporcionada por Southern Clay Inc.

Preparación de los Nanocompuestos

Para la obtención de los nanocompuestos se utilizó un extrusor doble husillo corrotatorio marca Werner and Pfleiderer (ZSK-30). Las mezclas de EVA con cloisite 20A fueron preparadas bajo varias secuencias y condiciones de mezclado reportados en la Tabla 1. El contenido de arcilla utilizado fue de 6 % en peso con respecto a la concentración de EVA. El contenido de EVA fue de 40 % en peso. Antes del mezclado, los materiales fueron secados a 60 °C durante 3 horas. Los nanocompuestos obtenidos fueron pelletizados y moldeados por inyección en una maquina de moldeo por inyección Fu Chun Shin (HT-150) para la obtención de probetas estandarizadas.

Tabla 1. Secuencias de preparación de los sistemas mezclados.

Clave	Sistema	Temperatura	
		1er Ciclo de Mezclado	2o. Ciclo de Mezclado
EC-130	EVA/C20A	130	-
EC-150	EVA/C20A	150	-
EC-170	EVA/C20A	170	-
PP-C20A	PP-EP/C20A	190	-
S1	EVA/C20A + PP-EP	130	190
S2	EVA + PP-EP + C20A	190	-
S3	PP-EP/EVA + C20A	190	190
S4	PP-EP/C20A + EVA	190	190
S1-130	EVA/C20A + PP-EP	130	190
S1-150	EVA/C20A + PP-EP	150	190
S1-170	EVA/C20A + PP-EP	170	190

Técnicas de Caracterización

Difracción de Rayos-X. Los patrones de difracción se obtuvieron en difractómetro de Rayos-X Siemens modelo D-500 con un generador de radiación de CuK α con filtro de Ni. Con una intensidad de 25 mA y un voltaje de 35 kV. El barrido en 2 θ fue de 0.5 a 35.

Reometría Capilar. Las propiedades de flujo fueron determinadas en un reómetro capilar Instron modelo 4467. El dado utilizado tiene una L/D de 30.01. Las temperaturas fueron de 140 °C para los híbridos EVA/C20A y 200 °C para el sistema ternario de PP-EP/EVA/C20A.

Propiedades Mecánicas. El módulo de flexión fue determinado en una maquina universal Instron modelo 4301 de acuerdo a la norma ASTM D-790-00. La velocidad de prueba fue de 0.0513 in/min y la separación de soportes de 2.0 in/min. La temperatura de deflexión bajo carga (HDT) fue obtenida en un equipo Tinius Olsen modelo 5441 tipo D5, bajo la norma ASTM D-648-01. El esfuerzo aplicado fue de 0.455 MPa para los híbridos de EVA y 1.82 MPa para el sistema ternario.

Resultados y Discusión

La Figura 1a muestra los patrones de difracción del híbrido EVA/C20A (EC) en función de la temperatura. Como se observa, la señal de reflexión d_{001} correspondiente a la distancia repetitiva de las nanoplacas permanece bajo las temperaturas medidas, es decir, existe la formación de un nanocompuesto intercalado. Sin embargo, aun cuando los cambios en desplazamiento no son considerables, si es posible observar un incremento en la intensidad del pico de reflexión del híbrido a 170 °C. Lo que indica una probable disminución de las estructuras intercaladas. En el trabajo de

Li y colaboradores³ ocurre algo similar en híbridos EVA/C30B. Los autores adjudican este comportamiento a mayores esfuerzos de corte necesarios a baja temperatura lo que promueve una mayor intercalación.

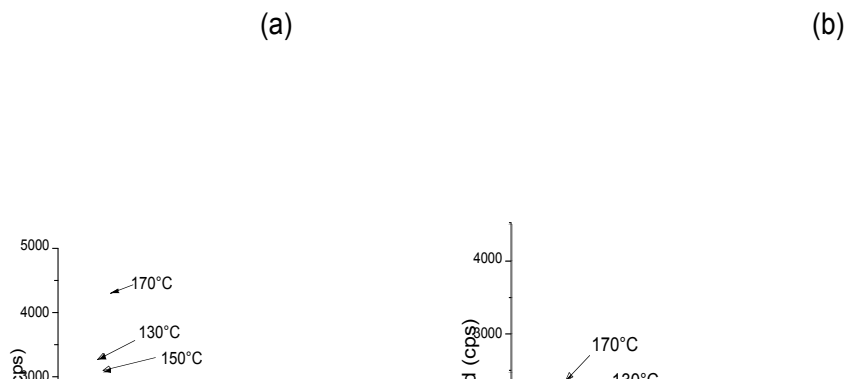


Figura 1. Patrones de difracción de: (a) EC y (b) S1 en función de la temperatura.

Cuando se obtiene el nanocompuesto ternario EVA/C20A + PP-EP (S1) el comportamiento de intercalación permanece, como se observa en la Figura 1b. Estos materiales son obtenidos en dos ciclos de mezclado, el primero a la temperatura señalada y el segundo a 190 °C para fundir al PP-EP tal como se indica en la Tabla 1. De igual manera que en los híbridos sin PP-EP, la intensidad del pico de reflexión a 170 °C es mayor que a 130 y 150 °C. Sin embargo, ahora es más notoria una menor intensidad a 150 °C, lo cual indica que la temperatura de mezclado límite para obtener estructuras intercaladas en sistemas EVA/C20A es a 150 °C, por encima de esta, comienzan a ocurrir cambios morfológicos en el sistema. También es posible deducir, que una vez intercaladas las macromoléculas de EVA en las galerías de la arcilla, la temperatura de fundido de PP-EP no provoca influencia sobre el grado de intercalación.

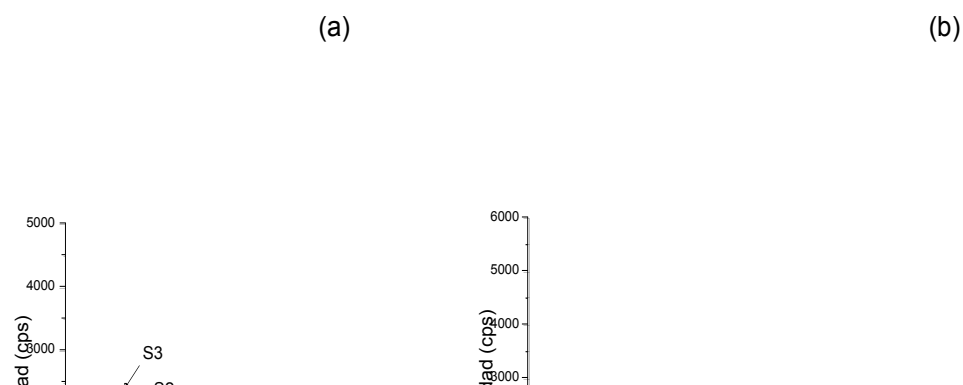


Figura 2. Patrones de difracción de: (a) Secuencias de procesamiento y (b) S4 comparado con el compuesto PP-EP/EVA sin arcilla.

La Figura 2a muestra la influencia del protocolo de mezclado en la intercalación. Los sistemas S1 y S2 no muestran ningún cambio, lo cual establece que si el EVA es introducido en el primer ciclo de mezclado junto con la arcilla provocara un grado de intercalación que depende únicamente de las interacciones promovidas por el modificador orgánico y la polaridad del polímero. En cambio, si el PP-EP es mezclado inicialmente con el EVA y luego con la arcilla (S3), entonces, las interacciones EVA-arcilla disminuyen, afectando el grado de intercalación. Ahora bien, si el PP-EP es mezclado

primeramente con la arcilla y posteriormente con EVA (S4), es posible entonces, que ocurran cambios morfológicos en la nanoestructuración, es decir, probablemente existen nanoplacas sin interactuar con el EVA debido al impedimento que provoque el PP-EP. Para comprobar lo anterior, en la Figura 2b se muestra el patrón de difracción de S4 comparado con el de PP-EP mezclado con arcilla sin EVA, como se puede observar, sin la presencia de EVA el grado de intercalación es menor, lo cual implica que la nanoarcilla prefiere permanecer con el EVA que con el PP-EP.

En las mediciones de flujo, no se observaron cambios importantes como efecto de la secuencia de mezclado y de la temperatura, tal como se muestra en la Figura 3. Como se ha reportado, la viscosidad intrínseca del polímero y el incremento de la concentración de la arcilla pueden modificar la viscosidad del sistema⁴. En nuestro trabajo, el EVA se degrada al incrementar la temperatura, pero no considerablemente. De hecho, en un trabajo previo⁵ se reportaron los efectos de degradación de mezclas PP/EVA bajo varios ciclos de procesamiento, sin que las propiedades de flujo fueran afectadas de manera importante. La Tabla 2 muestra los resultados del módulo de flexión y de HDT. El módulo se incrementó en función de la temperatura en los híbridos EC. Sin embargo, en la secuencias permanece inalterado, excepto para la secuencia S4, donde disminuye, esto podría deberse a la disminución del grado de intercalación, es decir un menor reforzamiento de la arcilla bajo este sistema. La HDT del híbrido EC disminuyó a altas temperaturas (170 °C) como efecto de un cierto grado de degradación, sin embargo, únicamente presentó una ligera variación cuando es mezclado con el PP-EP (S1-130, 150 y 170).

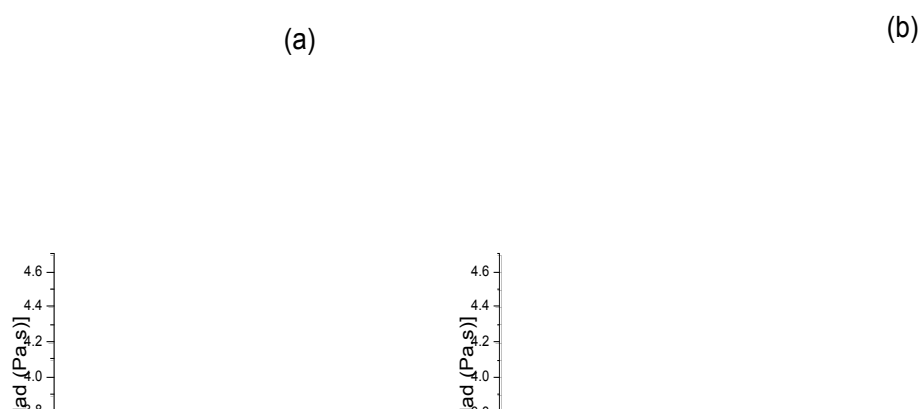


Figura 3. Viscosidad de: (a) Secuencias de procesamiento y (b) S1 a diferentes temperaturas.

Tabla 2. Módulo de flexión y temperatura de deflexión bajo carga de los sistemas estudiados.

Muestra	Módulo de Flexión (psi)	HDT (°C)
EVA	2 620	-
EC-130	-	34.00 a 0.455 MPa
EC-150	5 993	39.00
EC-170	7 051	24.75
S1	32 070	41.00 a 1.82 MPa
S2	31 788	43.17
S3	32 320	-
S4	29 730	38.70
S1-130	32 070	41.00
S1-150	30 528	39.20
S1-170	32 980	40.25

Los resultados de HDT para los híbridos de EVA fueron determinados a 0.455 MPa y los de PP a 1.82 MPa.

Conclusiones

La morfología de los híbridos de EVA se afecta a altas temperaturas de procesamiento (170 °C), donde disminuye también la HDT. Los mejores resultados se obtienen a 130 y 150 °C. La S4 disminuye la formación de estructuras intercaladas, debido a la baja interacción de las cadenas de EVA con la arcilla como consecuencia del impedimento por el PP-EP. La S1 y S2 favorecen la nanoestructuración, donde el EVA interacciona directamente con la superficie de la arcilla por sus características polares. Las propiedades de flujo no son afectadas considerablemente. El módulo de flexión disminuye para S4 como efecto del decaimiento de intercalación. Para el sistema S1, no se observaron cambios significativos en las propiedades evaluadas.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al CONACYT por el apoyo para realizar este estudio a través de los proyectos SEP-2003-C02-43983. Agradecemos también a Josefina Zamora Rodríguez y a Myriam Lozano Estrada.

Referencias

1. H.R. Dennis; D.L. Hunter; D. Chang; S. Kim; J.L. White; J.W. Cho; D.R. Paul *Polymer* 2001, 42, 9513.
2. L. Zhu; M. Xanthos *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 93, 1891.
3. X. Li; C.S. Ha. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 87, 1901.
4. K.M. Lee; C. D. Han. *Macromolecules* 2003, 36, 7165.
5. E. Ramírez-Vargas; D. Navarro-Rodríguez; A. I. Blanqueto-Menchaca; B. M. Huerta-Martínez; M. Palacios-Mezta. *Polym. Degrad. Stab.* 2004, 86, 301.