

EFFECTO DEL CONTENIDO Y TIPO DE COMPATIBILIZANTE IONOMÉRICO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE NANOCOMPUESTOS DE HDPE-IONÓMERO-ARCILLA.

S. López García*, L.F. Ramos

*Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), P.O. Box 379,
Saltillo, Coahuila, 25100, México*

Fax: (52)(844) 4 38 98 39; E-mail: lopezgs@posgrado.ciq.mx

En este trabajo se realizó un estudio del efecto que tiene el contenido (8, 10, 12%) y tipo de ionómero (Surllyn 9520 y 9721) utilizado como compatibilizante, en la dispersión y en las propiedades mecánicas. La arcilla utilizada para la preparación de estos nanocompuestos es una montmorillonita órgano-modificada (Cloisita 20A).

Los nanocompuestos HDPE / Ionómero / Arcilla fueron preparados mediante mezclado en fundido en un extrusor doble husillo. Los nanocompuestos obtenidos fueron analizados por Difracción de Rayos X (DR-X), Análisis Termogravimétrico (TGA), sus propiedades mecánicas fueron evaluadas mediante ensayos de tensión. Los resultados obtenidos fueron analizados en base al efecto de cada agente compatibilizante en la dispersión y en las propiedades mecánicas del mismo.

.Los resultados mostraron que bajo las condiciones de operación trabajadas se lograron nanoestructuras exfoliadas es decir, grandes interacciones polímero/arcilla mejorando la estabilidad térmica de la resina.

1.- Introducción

Los nanocompuestos poliméricos son una nueva clase de materiales los cuales surgen de la dispersión de partículas de tamaño nanométrico en una matriz polimérica. Las propiedades de estos nanocompuestos dependen en gran parte de la interacción que exista entre el polímero y las nanopartículas. En el caso de polímeros no polares, como las poliolefinas, para que existan dichas interacciones es necesario compatibilizar el polímero para lograr una mayor interacción con la arcilla.

Existen diversos tipos de cargas que tienen por objetivo el modificar la resina para compatibilizarla con la nanoarcilla entre los cuales se encuentran el anhídrido maléico y algunos ionómeros como el ácido metacrílico. Diversos autores han reportado la elaboración de nanocompuestos de poliolefinas con arcilla, utilizando la poliolefina injertada con anhídrido maléico con el fin de lograr mayor interacción entre la resina y la arcilla^[1-3], sin embargo otros estudios han utilizado ionómeros para la obtención de nanocompuestos^[4-6] obteniendo con estos, grandes mejoras en sus propiedades mecánicas y térmicas con respecto a las que presentaría el polímero puro.

2.- Parte experimental

2.1.- Material

Se utilizo Polietileno de alta densidad (HDPE) de PEMEX (PADMEX 65050). Dos ionómeros (Surlyn 9520 y 9721) como agentes compatibilizantes, de DuPont. La arcilla utilizada (Cloisita 20A) es una montmorillonita modificada con una sal cuaternaria de sodio la cual se obtuvo de Southern Clay Products. Las características de los ionómeros se enlistan en la Tabla 1 mientras que en la Tabla 2 se enlistan las propiedades fisicoquímicas de la nanoarcilla.

Tabla 1.- Características de los ionómeros empleados para la elaboración de los nanocompuestos.

<i>Propiedades</i>	<i>Ionómeros</i>	
	<i>Surlyn 9520</i>	<i>Surlyn 9721</i>
MFR [g/10min] (190°C/2.16kg)	1.1	1.0
Temperatura de Fusión [°C]	96	92

Tabla 2.-Características generales de la arcilla empleada

<i>Propiedad</i>	<i>Nanoarcilla Cloisita 20A</i>
Agente modificante	Dimetil dihidrogenado tallo alkyl amonio
Estructura del agente organomodificante	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$
Distancia interlaminar	24.2

2.2.- Preparación de los nanocompuestos

Los nanocompuestos se elaboraron por medio de la técnica de mezclado en fundido, la cual consiste en mezclar la nanoarcilla con la matriz polimérica en estado fundido. El objetivo es que el polímero se desplace en los espacios intercapa de dicha nanoarcilla.

La preparación de los nanocompuestos se hizo en un extrusor doble husillo co-rotatorio marca Werner & Pfleiderer ZSK30, preparado con una configuración de alto corte (*alto esfuerzo de cizalla*), utilizando un perfil de temperaturas de 180 a 200°C, a 20 r.p.m. Se utilizo una concentración constante del 4% en peso de arcilla (Cloisita 20A) variando el contenido (8,10 y 12 % en peso) y tipo de ionómero (Surlyn 9520 y Surlyn 9721)

2.3.- Técnicas de caracterización de los nanocompuestos

Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos en un difractómetro de rayos X Siemens modelo D-5000 con un generador de radiación de $\text{CuK}\alpha$ con filtro de Ni, a una intensidad de 25 mA y un voltaje de 35kV. Los patrones de difracción fueron barridos en 2θ de 0 a 10° a una velocidad de $0.6^\circ/\text{min}$.

Las muestras analizadas en ésta técnica se obtuvieron en base a la técnica de moldeo por compresión, bajo una presión de 10 Ton/in^2 por 5 min.

La estabilidad térmica de los nanocompuestos obtenidos fue caracterizada por medio de análisis termogravimétrico, el cual se hizo con un Thermogravimetric Analyzer de Dupont Instruments 951 (TGA). Las pruebas fueron llevadas a cabo a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ bajo una atmósfera de nitrógeno, en un intervalo de temperatura desde 25 hasta 650°C .

La evaluación del comportamiento físico-mecánico de los nanocompuestos y la matriz polimérica se llevo a cabo en una máquina de pruebas universal Instron de acuerdo a la norma ASTM D-638. Las probetas a ensayar fueron obtenidas por medio de moldeo por inyección.

3.- Resultados y Discusión

3.1 Difracción de rayos X

En la Figura 1 se muestran los patrones de difracción para la arcilla pura (Cloisita 20A) y los nanocompuestos formados con los dos diferentes ionómeros a diferentes contenidos (8, 10 y 12%). En la Figura 1a se muestran los resultados de los nanocompuestos obtenidos con HDPE/ surlyn 9520/cloisita 20A mientras que en la Figura 1b se muestran los resultados para los nanocompuestos formados con el surlyn 9721.

En la Figura 1a se observa que el pico de reflexión básico para la arcilla en estado puro aparece a 3.7° el cual corresponde a un espaciamiento interlaminar de 23.88\AA , esto es de acuerdo a la ley de Bragg, sin embargo se observa que para los compuestos con 8 y 12% de ionómero no se presenta dicho pico de reflexión lo cual sugiere que se alcanzó una exfoliación completa de la nanoarcilla. Vaia y col ^[7] proponen que el incremento del espaciamiento interlaminar se asocia a la intercalación del polímero en las galerías de la arcilla, resultando así un nuevo patrón de difracción correspondiente al tamaño expandido de la galería en el nanocompuesto.

La ausencia de un patrón de difracción de rayos X como el que se presenta en la Figura 1a, se relaciona con la separación extensiva de las nanoplacas, correspondiendo a la formación de estructuras exfoliadas, lo cual sugiere una mayor interacción del polímero con la superficie de las placas. Esto puede ser debido a dos factores: 1) el espaciamiento interlaminar es muy grande o 2) el nanocompuesto no presenta ningún ordenamiento. Sin

embargo esto debe ser confirmado por medio de Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

Para los nanocompuestos formados con un 10% de ionómero el pico de reflexión de la arcilla original sufre un desplazamiento hacia ángulos menores, es decir este se presenta en 3.2° , lo que representa una distancia interlamilar de 27.61 \AA , sin embargo los patrones de difracción muestran una menor definición en los picos de reflexión en comparación al que presenta la arcilla, lo cual nos sugiere la formación de estructuras intercaladas pero con cierto grado de desorden, de acuerdo a lo reportado por Vaia y col ^[1] estos patrones de difracción (mayor anchura y menor intensidad) sugieren la formación de estructuras intercaladas con tendencia a la exfoliación. El mismo comportamiento se tiene en los nanocompuestos formados con el surlyn 9721 es decir, en la figura 1b.

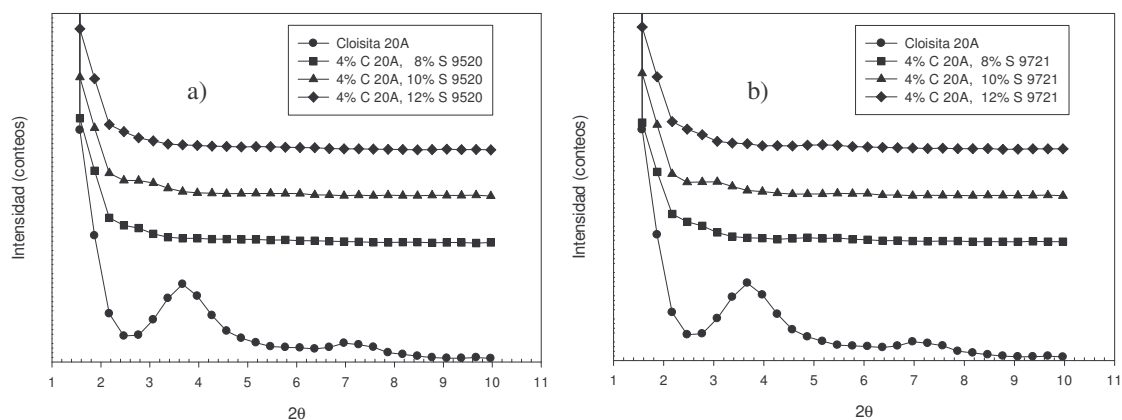


Figura 1.- Difractogramas obtenidos de los nanocompuestos formados a) HDPE/Surlyn 9520/Cloisita 20A, b) HDPE/Surlyn 9721/Cloisita 20A.

3.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de los nanocompuestos HDPE/Ionómero/Arcilla es comparada con la del polímero en estado puro. Las curvas termogravimétricas obtenidas de estos nanocompuestos se muestran en la Figura 2 donde se muestra la pérdida en peso (%) con respecto a la temperatura de descomposición

En la Figura 2a los nanocompuestos obtenidos con el 8 y 10% de surlyn 9520 presentan un incremento en la temperatura de descomposición la cual es considerable con respecto a las propiedades del polímero puro, ya que estos empiezan a descomponerse aproximadamente 30°C por encima de la del HDPE esto corrobora la obtención de nanoestructuras exfoliadas, pese a ello para los nanocompuestos obtenidos con un 12% del mismo ionómero no ocurre lo mismo, ya que este empieza su descomposición cerca de 10°C por debajo de la que presenta la resina pura sin embargo para estos contenidos de compatibilizante la velocidad de descomposición es mucho mas lenta que la que presentan los otros nanocompuestos.

En la Figura 2b los nanocompuestos obtenidos con el surlyn 9721 presentan mejoras significativas en la estabilidad térmica, ya que para contenidos del 8 y 10% de este ionómero, la temperatura de descomposición esta 20°C por encima de la que presenta el

polímero puro, sin embargo para los nanocompuestos obtenidos con un 12% de ionómero no se tiene el mismo comportamiento ya que este presenta la misma temperatura de descomposición que la del HDPE.

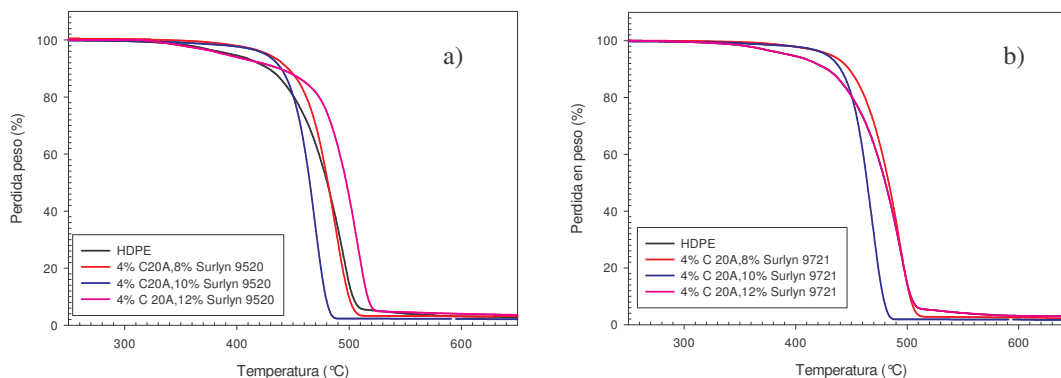


Figura 2.- TGA's obtenidos de los diferentes nanocompuestos formados: a) HDPE/Surlyn 9520/Cloisita 20A, b) HDPE/Surlyn 9721/Cloisita 20A.

4.- Conclusiones

Los ionómeros utilizados muestran una buena compatibilización del polietileno de alta densidad con la arcilla, logrando tener así mayor interacción del polímero con las capas de la arcilla, obteniendo la formación de nanocompuestos completamente exfoliados mediante la técnica de intercalación en fundido.

Las estructuras exfoliadas dependen fuertemente de la afinidad de los grupos funcionales del ionómero y los grupos polares. La adición de la nanoarcilla al HDPE mejora la estabilidad térmica del nanocompuesto.

Se obtuvieron mejoras en las propiedades mecánicas del polímero puro, esto debido a la gran afinidad de los ionómeros con la nanoarcilla.

5.- Agradecimientos

Agradecimiento a CONACyT por el financiamiento otorgado para la realización de este proyecto. Así como también nuestro agradecimiento a Silvia Solís, Blanca Huerta, Jesús Rodríguez, Sergio Zertuche por el apoyo técnico proporcionado.

6.- Referencias

1. N. Hasegawa, A. Usuki, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 93, 464.
2. C.Y. Lew, W.R. Murphy, G.M. McNally, *Polym. Eng. Sci.* **2004**, 44, 1027.
3. S. Hotta, D.R. Paul, *Polymer*, **2004**, 45, 7639.
4. R. K. Shah, D.L. Hunter, D.R. Paul, *Polymer*, **2005**, 46, 2646.
5. J. A. Lee, M. Kontopoulou, J. Scott, *Polymer*, **2005**, 46, 5040.
6. S. Sánchez, M. L. López, E. Ramírez, F. J. Medellín, J. M. Gutierrez, *Macromol Mater Eng* **2006**, 291, 128.
7. R. Vaia, E. Giannelis, *Macromolecules* **1997**, 30, 8000.

