

EFFECTO DEL GRADO DE DISPERSIÓN Y DEL CONTENIDO DE ACRILONITRILLO EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS DE NANOCOMPUESTOS DE ACRILONITRILLO-BUTADIENO-ESTIRENO Y NANOARCILLA

A. P. Patiño Soto^{1*}, L. F. Ramos de Valle¹, S. Sánchez Valdez¹

^{1}Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna No. 140
Saltillo Coah. 25100, México. patty_aps@yahoo.com.mx*

El presente trabajo describe el uso de arcillas para la formación de nanocompuestos de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)/arcilla. Los nanocompuestos se prepararon en un extrusor “doble husillo” Werner Pfleiderer ZSK30 vía mezclado en fundido (via melt mixing). Se utilizaron dos diferentes configuraciones de husillos; a) alto esfuerzo de corte y mayor tiempo de residencia, b) bajo esfuerzo de corte y menor tiempo de residencia. Los nanocompuestos poliméricos se prepararon con dos tipos de ABS's; ABS1, con bajo contenido de acrilonitrilo y ABS2, con alto contenido de acrilonitrilo.

La arcilla se incorporó al polímero en concentraciones de 2, 3, 4 y 6% en peso. Las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (TGA) y pruebas de resistencia a la flama. Los resultados mostraron que; bajo las condiciones de trabajo, el grado de intercalación de las nanoarcillas así como la estabilidad térmica y la resistencia a la flama de los nanocompuestos de ABS/arcilla presentaron mejoras al incrementar el esfuerzo de corte durante el proceso de extrusión y el contenido de acrilonitrilo en el ABS.

Introducción

Los nanocompuestos son una clase de materiales donde uno de los constituyentes tiene dimensiones en el rango de 1 a 100 nm. La clase general de nanocompuestos orgánico/inorgánico ha tenido un rápido crecimiento en el área de búsqueda de nuevos materiales debido al mejoramiento pronunciado en propiedades utilizando bajos contenidos de arcillas (<10%). Ejemplos de estos mejoramientos son los incrementos en el esfuerzo mecánico, los módulos, la estabilidad térmica, las propiedades barrera de los gases y las propiedades de retardante a la flama entre otras. Por lo tanto, un nuevo aprovechamiento para mejorar las propiedades de retardo a la flama de polímeros es el uso de silicatos laminados (arcillas) tales como la montorillonita orgánicamente modificada. Un número de publicaciones han demostrado que el uso de nanoarcillas mejora significativamente las propiedades de retardo a la flama de los nanocompuestos polímero/arcilla¹⁻³

El ABS es un plástico de ingeniería ampliamente usado en la industria por sus buenas propiedades, tales como alta rigidez, buena resistencia al impacto, fácil procesado y buena estabilidad dimensional, sin embargo, tiene ciertas desventajas, baja estabilidad térmica y pobre resistencia química y a la flama. Ciertos estudios se han enfocado a incrementar la temperatura de transición vítrea y la estabilidad térmica del ABS por mezclado con arcillas^{5, 6}. En el ABS la estructura del acrilonitrilo es la más polar de los tres, indicando que su contenido puede afectar las interacciones polares con las nanoarcilla en el nanocompuesto. El objetivo de este trabajo fue investigar el efecto del contenido de acrilonitrilo en la estabilidad térmica y retardo a la flama de los nanocompuestos.

Experimentación

Materiales

Los materiales usados fueron dos tipos de ABS, Cicolac MG47 (DOW Chemical) con 10% de acrilonitrilo y Magnum 348 (GE Resins) con 19% de acrilonitrilo (los contenidos de acrilonitrilo fueron obtenidos por resonancia magnética nuclear), denominados ABS1 y ABS2 respectivamente. Por otro lado, la arcilla utilizada fue la cloisite 20A (Southern Clay Products Inc) con un espaciado interlaminar de 24.2 Å y dimethyl dehydrogenated tallow alkyl ammonium como modificador orgánico.

Preparación de los nanocompuestos ABS/arcilla

La arcilla y los polímeros fueron previamente secados a una temperatura entre 80 y 90°C por un periodo de 4 horas. Los nanocompuestos fueron obtenidos por mezclado en fundido usando un extrusor “doble husillo” Werner Pfleiderer 2SK30, en el cual se llevaron a cabo todas las mezclas ABS/arcilla. Sin embargo, a modo de comparación se utilizaron dos configuraciones diferentes de extrusor: a) alto esfuerzo de corte y mayor tiempo de residencia, b) bajo esfuerzo de corte y menor tiempo de residencia. La arcilla se incorporó en los polímeros en concentraciones de 2, 3, 4 y 6% en peso, realizando un premezclado manual de la arcilla y los pelets del polímero. Posteriormente cada una de las premezclas ABS/cloisite 20A fue llevada al extrusor de doble husillo a una velocidad del tornillo de 100 rpm para la primera configuración del extrusor y 35 rpm en la segunda configuración usada. En los dos casos, la temperatura fue de 220°C.

Caracterización de los nanocompuestos

La dispersión de las arcillas se evaluó mediante difracción de rayos X en un Siemens modelo D-5000 con un generador de radiación de CuK α con filtro de Ni. Los difractogramas se corrieron en 2 θ de 1 a 15°, a una velocidad de barrido de 0.6 grados/min., con una intensidad de 25 mA y un voltaje de 35kV. La estabilidad térmica y la temperatura de descomposición, de las muestras se evaluaron mediante análisis termogravimétrico en un rango de 20°C a 650°C y una velocidad de 10°C/min, bajo atmósfera de nitrógeno. El equipo utilizado fue el 951 Thermogravimetric Analyzer de Dupont Instrument. La resistencia a la flama fue evaluada de acuerdo a la norma ASTM D635 en una cámara CEAST, las dimensiones de las probetas fueron 125x13x3mm. La velocidad de quemado fue calculada de acuerdo a la formula: $B = 60 \cdot (L/T)$, donde B es la velocidad de quemado (mm/seg), L es la longitud o distancia quemada de la probeta (mm), T es el tiempo de quemado (seg). Para la obtención de los datos fue necesario realizar 10 repeticiones por muestra.

Resultados y discusión

En el nombre de las muestras, el primer numero denota el tipo de ABS, la letra A indica la arcilla usada en este caso fue la cloisite 20A, el siguiente número es el porcentaje de arcilla presente en el polímero, las ultimas siglas indican los esfuerzos de corte ejercidos para dispersar la muestra, BC: bajo corte, AC: alto corte. Por ejemplo 2A3BC: ABS2 con 19% de acrilonitrilo, A es la cloisite 20A, 3% en peso de arcilla y BC en bajo corte.

Difracción de rayos X

Al mezclar los dos tipos de ABS y arcilla (cloisite 20A) usando para su dispersión dos configuraciones distintas del husillo, en todos los casos el pico de reflexión se desplaza a bajos ángulos, obteniendo un nuevo patrón de difracción con respecto al de la cloisita 20A, lo cual nos indica la formación de un sistema nanoestructurado que de acuerdo a un estudio realizado por Vaia y col.^[7], resulta en un incremento en el espacio interlamilar asociado con la intercalación del polímero en las galerías de la arcilla.

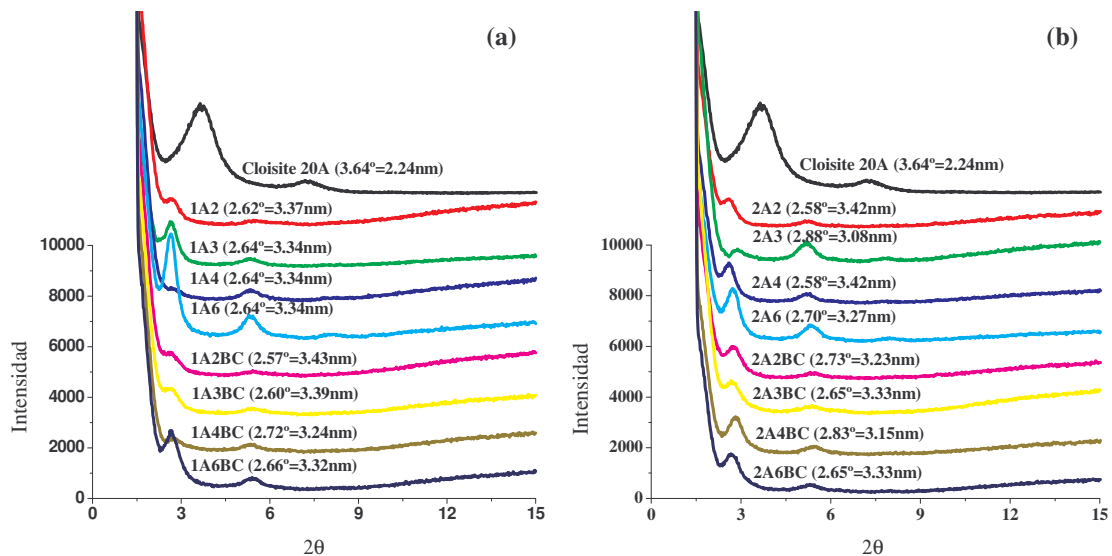


Figura 1. Patrones de difracción. (a)ABS1/cloisite 20A, (b)ABS2/cloisite 20A

El espacio interlamilar fue calculado de la ley de Braggs de acuerdo a la posición de los picos, los patrones mostrados en la figura 1 muestran los picos primarios en el rango del ángulo de difracción de $2\theta = 2.0-4.0^\circ$. El espaciamento basal de la cloisite 20A es de 24.2\AA , para los nanocompuestos el espacio se incremento en un rango de 31 a 36\AA .

Análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de los nanocompuestos ABS1 y ABS2/cloisite 20A presentaron mejoras al usar una configuración de alto corte. La primera derivada de la curva de pérdida de peso del análisis termogravimétrico es mostrada en la figura 2, aquí se muestran claramente las diferencias entre los nanocompuestos dispersados a alto y bajo esfuerzo de corte. Los nanocompuestos obtenidos con altos esfuerzos de corte exhiben una mejor estabilidad térmica que la obtenida por el ABS virgen, ya que las temperaturas a las que se degrada el material presentan aumentos de 18°C y 23°C para el ABS1 y ABS2 respectivamente. Mientras que los sistemas dispersados con bajo corte no presentaron mejora notable, en el caso de los nanocompuestos formados por el ABS1 las temperaturas permanecieron igual a las obtenidas por el polímero virgen. Mientras que los nanocompuestos formados con ABS2 mostraron un incremento máximo de 8°C a concentraciones del 6% en peso de arcilla. Así mismo si comparamos los resultados obtenidos de los dos ABS usados podemos observar que los mejoramientos fueron mas

pronunciados al usar el ABS2 el cual como ya se menciono anteriormente presenta mayor contenido de acrilonitrilo.

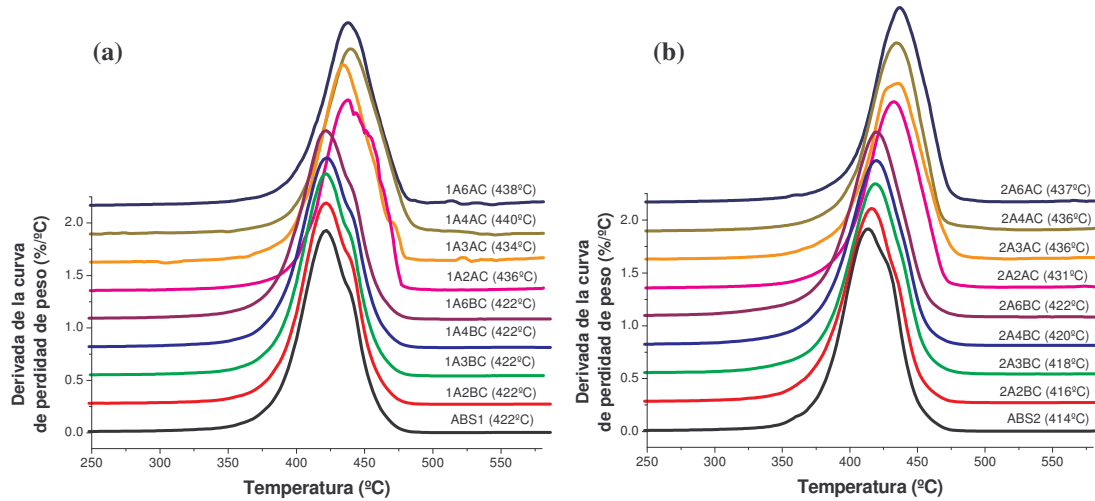


Figura 2. Descomposición térmica de los nanocompuestos (a) ABS1/cloisite 20A, (b) ABS2/cloisite 20A

Pruebas de retardo a la flama

La figura 3 muestra la velocidad de quemado contra el contenido de arcilla para los nanocompuestos ABS/cloisite 20A. La velocidad de quemado permanece casi constante para los sistemas formados por el ABS1 a excepción de los formados a alto esfuerzo de corte y contenidos del 6% de arcilla ya que se presenta una disminución en la velocidad de quemado, sin embargo este cambio solo representa una reducción del 4.7%. En caso contrario, para los sistemas formados a diferentes velocidades de corte por el ABS2 cuyo contenido de acrilonitrilo es mayor, las velocidades de quemado decrecieron conforme la cantidad de arcilla aumentaba en la matriz polimérica, obteniendo decrementos de hasta 30.6% a concentraciones de arcilla del 6% y altos esfuerzos de cortes. Aunque se obtuvieron comportamientos muy similares con el ABS2 a bajo y alto corte, fueron mas pronunciados los mejoramientos en velocidad de quemado para las mezclas obtenidas a altos esfuerzos de corte y conforme la cantidad de arcilla se incrementa en el polímero.

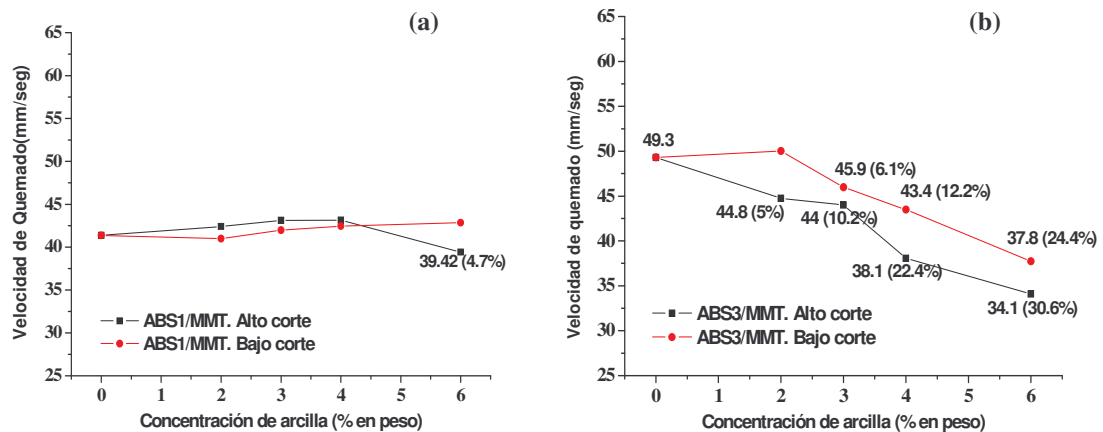


Figura 3. Pruebas de resistencia a la flama (a) ABS1/cloisite 20A, b) ABS2/cloisite 20A

Gilman et al¹, reportó que la montmorillonita puede ser nanodispersada en los polímeros para mejorar las propiedades de retardo a la flama en los nanocompuestos. En general el mecanismo de retardo a la flama de los nanocompuestos involucra un alto desarrollo de residuos carbonizados provenientes de los silicatos, estos se acumulan en la superficie del polímero durante el quemado. Lo cual disminuye la velocidad de pérdida de los productos de descomposición actuando como un aislante¹.

Conclusiones

Mediante la técnica de mezclado en fundido se logró la formación de sistemas nanoestructurados, alcanzándose así una interacción de las cadenas poliméricas en las capas de arcilla. Por otro lado, los sistemas compuestos por el ABS2 mostraron una mejora notable en lo que se refiere a estabilidad térmica y resistencia a la flama por encima del ABS1, lo cual pudiera deberse a la mayor concentración de acrilonitrilo debido a que la polaridad del acrilonitrilo juega un papel importante en la interacción polímero/arcilla y esto a su vez favorece la intercalación y por tanto, la estabilidad térmica y resistencia a la flama.

Agradecimientos

Los autores agradecen al apoyo financiero del CONACYT a través del proyecto 43983.

Bibliografía

1. J. W. Gilman, C. L. Jackson, A. B. Morgan, R.H. Harris, Jr., E. Manias, E.P. Giannelis, M. Wuthernow, D. Hilton, S.H. Philips, "Chemistry of Materials", 12, 1866 (2000).
2. B. Morgan, R. H. Harris, Jr., T. Kashiwagi, L. J. Chyall, and J. W. Gilman, "Fired and Materials", 26, 247 (2002).
3. J. W. Gilman, Appl Clay Sc., 15, 31 (1999).
4. S. Wang, Y. Hu, L. Song, Z. Wang, Z. Chen, W. Fan, "Polymer Degradation and Stability", 77, 423 (2002).
5. J. M. Yeh, C. L. Chen, C. C. Huang, F. C. Chang, S. C. Chen, P.L Sun, C. C. Kuo, J. T. Hsu, B. Chen, Y. H. Yu, "Journal of Applied Polymer Science", 99, 1576 (2006).
6. Vaia R.A., and Giannelis E. P., "Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment", Macromolecules 1997, Volumen 30, No. 25, 8000-8009.