

EFFECTO DE LA DISPERSIÓN DE NANOARCILLAS SOBRE LAS PROPIEDADES FISICO-MECÁNICAS DE NANOCOMPUESTOS PP/PPgMA/MMT

M.L. López Quintanilla*, F.I. Beltrán R. , S.Sánchez V .

Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), P.O.Box 379, Saltillo, Coah. 25100, México.
e-mail: mllq@ciqa.mx, fax 52(844)4389839

En la actualidad se ha observado la gran utilidad que tienen las nanopartículas al ser usadas para lograr un mejor desempeño en los materiales plásticos comparados con materiales convencionales. La industria automotriz ha tenido interés en sustituir algunos materiales con nanocompuestos, con la finalidad de mejorar algunas propiedades en piezas terminadas. Por lo anterior se siguen realizando estudios considerando la importancia que tiene la búsqueda de alternativas para el uso de cargas minerales de tamaño nanométrico. Los materiales compuestos (polímero-nanopartícula) son híbridos orgánicos-inorgánicos y son prometedores para considerarse nanocompuestos con características influenciadas por las propiedades de dichas partículas, que éstas a su vez repercuten en las propiedades físico-mecánicas y ópticas etc. Estas propiedades se ven influenciadas en gran medida por la escala de las partículas y por consiguiente de su morfología. Cuando se tienen partículas inorgánicas de tamaño tan pequeño, su dispersión es de vital importancia para obtener propiedades mecánicas significativamente mejoradas. En este trabajo se estudió la matriz polimérica de 2 polipropilenos modificados comercialmente con grado de injerto de (1 y 0.1 %) los cuales se utilizaron como agentes de acoplamiento entre las nanoarcillas (20 Å, 30B y Na+) y el polipropileno homopolímero. Lo interesante de este estudio fue determinar el efecto de la dispersión que a su vez influye en la intercalación y/o exfoliación de dichas nanoarcillas sobre las propiedades de flujo y físico-mecánicas de los materiales nanocompuestos obtenidos. Se prepararon concentrados al 40 % en peso, por el proceso de extrusión en 2 etapas de mezclado. Se elaboraron concentraciones al 2, 4, y 6 % en peso de nanoarcilla en las resinas, y se elaboraron probetas inyectadas para la evaluación de propiedades físico-mecánicas y de caracterización. Con los resultados se concluyó que los materiales nanocompuestos presentaron propiedades mejoradas respecto al polipropileno virgen y encontrando diferencias al utilizar diferente grado de injerto. Los resultados de microscopía óptica de luz polarizada también presentaron cambios entre la 1ª. Y 2ª. Etapa de mezclado, lo cual se reflejó en los resultados de Rayos X, en los de microscopía electrónica de transmisión y propiedades físico-mecánicas, observándose una intercalación y/o exfoliación de las galerías de nanoarcillas dentro de la matriz polimérica.

INTRODUCCIÓN

Los nanocompuestos poliméricos son una nueva clase de materiales que surgen de la dispersión de partículas de tamaño nanométrico ya sean orgánicas o inorgánicas en una matriz polimérica. Existe una clara evidencia de que los nanocompuestos ofrecen mejoras significativas sobre los polímeros convencionales con partículas de tamaño micrométrico. Las propiedades pueden ser físico-mecánicas, dimensionales, barrera a diferentes gases, estabilidad térmica etc.(1-4).

Las arcillas son hidrofílicas y necesitan ser modificadas antes de ser mezcladas en una matriz polimérica, para lograr una adhesión interfacial y por lo tanto un mejor desempeño mecánico. El polipropileno es muy atractivo debido a la combinación de bajo costo, bajo peso y densidad una temperatura de distorsión acerca de 100°C, y es muy versátil en cuanto a propiedades aplicaciones y reciclado. (5). Este material se comporta como un polímero de ingeniería al incrementar su estabilidad dimensional, resistencia al impacto sin sacrificar su procesabilidad. La baja polaridad de esta resina hace difícil la obtención de la exfoliación y homogeneidad en cuanto a la dispersión de las galerías de arcilla a nivel nanométrico en una matriz polimérica. Las laminillas de las arcillas de silicatos tienen grupos polares hidroxilos y son compatibles solamente con polímeros que contienen grupos funcionales polares. (6). Se puede preparar PP-arcillas polímero por un mezclado simple de 3 componentes PP, PP injertado con anhídrido maleico (PP-g-MAH) y arcilla.(7-14) Los nanocompuestos de polímero-arcilla se dividen en 3 grupos: compuestos convencionales en el cual la arcilla actúa como un relleno, nanocompuestos intercalados, en donde una pequeña cantidad de polímero se mueve entre los espacios de las galerías de las arcillas, y nanocompuestos exfoliados, es en donde las laminillas de la arcilla son completamente dispersados en una matriz polimérica continua.(15-17).

La exfoliación y la dispersión de las nanoarcillas en polipropileno depende de la modificación orgánica de la nanoarcilla cuando se preparan en fundido los nanocompuestos. Se ha visto que otros factores importantes son la concentración de grupos funcionales en el compatibilizador sobre la concentración del compuesto, la viscosidad de la resina, los esfuerzos de corte aplicados para obtener una buena dispersión de la nanoarcilla en el polímero, las condiciones de operación como configuración de los extrusores, velocidades, temperaturas y tiempos de residencia etc.

En este trabajo, los nanocompuestos de PP-arcilla fueron preparados por mezclado en fundido con 3 arcillas comerciales y en dos etapas de mezclado, en un extrusor doble husillo usando agentes de compatibilizantes y diferente contenido de anhídrido maleico MAH. (0.1 y 1.0 %). Además se observaron los efectos de morfología por microscopia óptica MOP, y análisis estructural por WAXD, TEM y propiedades mecánicas.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

Para realizar este trabajo se utilizó un Polipropileno comercial homopolímero HP423M de la empresa INDELPRO, con un índice de fluidez de 3.8 gr/10 min. Además 2 polipropilenos modificados, un Polibond (PP-g-MAH 3200) nombrado PPgMA alto, con un grado de injerto de 1% en peso de MAH, y una densidad de 110 dg/min. El otro polipropileno que se utilizó fue un Polibond (PP-g-MAH 3001) y nombrado PPgMA bajo, con un grado de injerto de 0.1% en peso de MAH, con un índice de fluidez de 5 dg/min. abastecidos por Crompton. Las nanoarcillas utilizadas fueron Cloisite 20A, Cloisite 30B y Cloisite Na⁺ proporcionadas por la compañía Southern Clay Products, Inc. .

Elaboración de Materiales Nanocompuestos PP/PPgMAH/MMT.

Los materiales nanocompuestos se prepararon en un equipo mezclador doble husillo marca Werner & Pfleiderer a una temperatura de 190 -200 °C. Y una velocidad de 50 rpm, con un L/D = 29:1 y un diámetro de 30mm. Para elaborar los concentrados de PP/ nanoarcilla se agregó sobre la garganta del equipo mezclador primero la nanoarcilla con un alimentador de polvos en una proporción de 60/40. El concentrado se colocó en una estufa a 80°C, para secarlo, posteriormente se elaboraron las formulaciones a base de PP homopolímero, PPInjertado con anhídrido maleico y el concentrado a una temperatura de 190-210 °C, y una velocidad de 100 rpm para la primera etapa de mezclado. Estos materiales ya mezclados fueron peletizados y se pasaron a una segunda etapa de mezclado en el mismo extrusor a 190 – 200 °C y 200 rpm. La composición de las formulaciones se puede apreciar en la tabla 1. Los materiales obtenidos en la segunda etapa de mezclado se colocaron en una estufa de secado a 80°C por 16 horas y fueron inyectados en un molde para probetas de evaluación mecánica en una máquina de moldeo por inyección Battenfeld BA75 a una temperatura del barril de 185-215 °C .

Evaluación de Materiales Nanocompuestos

Las muestras para evaluación de rayos X fueron obtenidas por moldeo por compresión para evitar la orientación de la arcilla cuando estas son preparadas por moldeo por inyección. Los patrones de rayos X fueron corridos en el rango de 2θ , 1.5-12 ° a una razón de 2 °/min. Los índices de fluidez de las muestras fueron evaluados antes y después de las etapas de mezclado por medio de un plastómetro de acuerdo a la norma ASTM 1238. Para las propiedades mecánicas de los materiales, se evaluó el módulo de acuerdo a la norma ASTM D-638 en una máquina Instron Model 4301. La resistencia al impacto IZOD bajo la norma ASTM D-256. Las muestras preparadas para TEM fueron pequeños cortes de espesores entre 50 y 100 nm, en un microtomo marca Leica utilizando una cuchilla de diamante. Estos cortes fueron observados en un microscopio Jeol -2000EX .

Resultados y Discusión

Efecto del Contenido de MAH y Etapas de Mezclado sobre el Comportamiento del índice de Fluidez .

Los resultados de índice de fluidez de las muestras en las dos etapas de mezclado en el extrusor se presentan en la Tabla 1. y en los cuales se puede apreciar que todas las muestras en la segunda etapa de mezclado se incrementó esta propiedad, indicando una baja en la viscosidad, por lo tanto está relacionada con la degradación térmica que sufre el polipropileno al ser expuesta a mayor cantidad de esfuerzos debido al tiempo de residencia en el extrusor.

El incremento en el índice de fluidez se atribuye a la ruptura de cadenas en el procesado .

La presencia de la nanoarcilla en el material nanocompuesto incrementa la viscosidad por tal motivo el % de cambio en índice de fluidez de la primera a la segunda etapa es muy pequeño, aproximadamente de un 20 %, para los nanocompuestos preparados con la nanoarcilla cloisite 20 A, PP. Con PP injertado de alto contenido.(PPgMAH) como compatibilizador .

Efecto del contenido de MAH en el Comportamiento de Intercalación

Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X fue útil para determinar el grado de exfoliación y/o intercalación de un nanocompuesto. La mayoría de las poliolefinas cuando se utiliza un agente compatibilizante entre la arcilla y resina, la señal d_{001} disminuye o se desplaza hacia ángulos 2θ menores indicando que hay una intercalación y/o exfoliación parcial en el nanocompuesto.

Los patrones de difracción de rayos X de los nanocompuestos preparados a base de PP virgen, con nanoarcilla 20 A, con cada PP injertado, mezclados en la 1ª y 2ª etapa..presentaron señales d_{001} a muy bajos ángulos, en donde se atribuye un cambio el cual puede ser debido a la probable intercalación y/o exfoliación por la interacción entre el PP-g-MAH y la nanoarcilla organo-modificada.

Las muestras a base de PP/PP-g-MAH 3200/nanoarcilla 20A en la 1ª y 2ª etapa a diferentes concentraciones 2, 4 y 6% de nanoarcilla observando un comportamiento similar en las dos etapas. Sin embargo en los difractogramas obtenidos para PP virgen/PP-g-MAH y diferentes tipos de nanoarcilla (20A, 30B, Na⁺) a una concentración del 4% de nanoarcilla después de la 1ª y 2ª etapa de mezclado mostraron una señal mucho más definida en los materiales preparados con nanoarcilla 20A en comparación con las otras nanoarcillas utilizadas,

PROPIEDADES MECÁNICAS

Resistencia al Impacto

La resistencia al impacto y el módulo son dos de las propiedades mecánicas evaluadas en estos materiales, ya que de ello depende el comportamiento de las aplicaciones finales en un producto.

Además en estas propiedades se reflejan las evidencias de los resultados obtenidos en cuanto a intercalación y/o exfoliación de las nanoarcillas, y podría ser por la adecuada interacción entre el polímero y las galerías de las nanoarcillas. La prueba de impacto nos indica la capacidad que tiene un material para soportar un golpe repentino a condiciones establecidas en la norma ASTM D-256. El comportamiento de los materiales preparados para el las formulaciones con PPgMAH (3200 y 3001) en donde el material preparado con el 3200 presentó mejores resultados respecto al 3001 y al PP virgen, debido a la interacción entre el polímero y la nanoarcilla, esto se observa muy claramente en el material cuya concentración fue de 4% de nanoarcilla 20A.

Módulo de Flexión

Esta propiedad determina la capacidad de un material polimérico para soportar esfuerzos repentinos de doblamiento en diferentes piezas. Es crítica y muy importante, siempre va ligada con el grado de dispersión de las cargas agregadas en un material. El comportamiento de los materiales a base de PP virgen/PP-g-MAH 3200/nanoarcilla 20A presentaron valores más elevados en todas las concentraciones que los materiales preparados con PP virgen/ PP-g-MAH 3001/nanoarcilla 20 A. Los materiales preparados al 4% de nanoarcilla 20A y PP-g-MAH 3200 exhiben mejor desempeño ya que fueron los que presentaron los valores más altos de

módulo, repercutiendo positivamente en las determinaciones de TEM, impacto y rayos X. Se observó que es la máxima capacidad que tiene el material para dispersar esa cantidad de nanoarcilla, ya que a mayores porcentajes de ésta, la propiedades comienzan a decrecer.

CARACTERIZACION

Microscopía Óptica de Luz Polarizada (MOP)

En la figura 1 se presentan los resultados obtenidos de los materiales preparados a base de PP/ PP-g-MAH 3200/nano 20A, en donde se aprecia que la dispersión fue más homogénea en la 2ª etapa de mezclado que en la 1ª etapa, como era de esperarse ya que en la segunda etapa de mezclado se han originado una mayor cantidad de esfuerzos, y esto concuerda con lo observado en las propiedades mecánicas y de TEM. Solamente se consideró el PP-g-MAH 3200 al 4% para la 1ª y 2ª etapa de mezclado ya que en todas las propiedades fue el material que presentó mejor desempeño. Esto puede relacionarse con la interacción entre las galerías de la nanoarcilla y la matriz polimérica.



1ª etapa



2ª etapa

Figura 1 Micrografías de Microscopía Óptica del PP-g-MAH 3200 al 4% de Nanoarcilla 20A.

Tabla 1. Formulaciones Elaboradas

Nanoarcillas Resinas	Concentración (% peso)				
	Cloisite 20A			Cloisite 30B	Cloisite Na ⁺
	2	4	6	4	4
Concentrado	5	10	15	10	10
Polibond 3200	3	6	9	6	6
Homopolímero	92	84	76	84	84
Concentrado	5	10	15	_____	_____
Polibond 3001	3	6	9	_____	_____
Homopolímero	92	84	76	_____	_____

Tabla 2. Resultados de Índice de Fluidez (g/10 min.)

Muestra	Concentración de Nanoarcilla en la muestra (%)	1ª. Etapa MFI gr/10min	2ª. Etapa MFI gr/10min
PolipropilenoVirgen	-----	4.5	7.5
PP/PpgMA bajo	----	5.1	7.4
PP/PpgMA alto		6.5	9.9
PP/PPgMA bajo	4, Na+	4.9	6.8
PP/PPgMA bajo	4, 30B	4.5	6.4
PP/PpgMA bajo	2 , 20A	3.8	4.9
PP/PpgMA bajo	4, 20A	3.5	4.6
PP/PpgMA bajo	6, 20A	3.2	4.5
PP/PpgMA alto	4,Na+	6.1	7.5
PP/PPgMA alto	4, 30B	3.6	4.3
PP/PPgMA alto	2, 20A	3.7	4.6
PP/PPgMA alto	4, 20A	3.6	4.5
PP/PPgMA alto	6, 20A	5.3	6.5

Conclusiones

Para los nanocompuestos preparados de PP/PPgMAH/nanoarcilla presentaron un efecto de intercalación y esto se puede atribuir al eficiente uso del polipropileno modificado con un alto contenido de anhídrido maleico como compatibilizador. Además se observó que en la segunda etapa de mezclado hubo una mejor dispersión y exfoliación para nanoarcillas que en la primera etapa. También se pudo apreciar que la nanoarcilla 20A presentó mejores propiedades que las nanoarcillas Na⁺ y 30 B.

Respecto a las propiedades mecánicas de los materiales nanocompuestos obtenidos tales como resistencia al impacto y modulo fueron mejoradas al utilizar el polipropileno con mayor contenido de anhídrido maleico.

Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte financiero de CONACYT (SEP-2003-CO2-43983). Y el soporte técnico a la Ing. Flora Beltrán, Adriana Espinoza, Blanca Huerta, Josefina Zamora, Concepción González, Rodrigo Cedillo, Teresa Rodríguez , Alejandro Espinoza y Francisco Zendejo.

REFERENCIAS

- 1.- Zanetti M, Lomakin S, Camino G Macomol Mater Eng 2000, 279:1
- 2.- Kato M, Usuki A, Okada A J. Appl Polym. Sci, 1997, 66:1781
- 3.- Garcia L.D, Picazo O, Merino J.C, Pastor J:M: Eur Polym J, 2003,39:945
- 4.- Alexandre M, Dubois P Mater Sci eng 2000,26:1
- 5.- Moore E Polypropylene Handbook; Hanser: Munich 1996.
- 6.- Manias E Touny A, Wu, L, Lu B, Strawhecker K, Guilman J, Chung T 2000 , Polymer Mater Sci Eng 82:282
- 7.- Svoboda P,Zeng Ch,Wang H,Lee L.J. Tomasko DL, Appl Polym-sci 2002, 85-1562
- 8.- Kim Y, White JL J Appl Polym –sci, 2005, 96:1888
- 9.- Ton-That MT, Perrin-Sarazin F,Cole KC, bureau MN, denault J Polym eng and Sci, 44:1212
- 10- utraki LA, Simha R Macomolecules 2004,37:10123
- 11- Wong S.Ch, Chen SPE ANTEC 2000
- 12- Vaxman A,Tsalic N, Benderly D,Shalom R, Narkis M Proc 2004 SPE ANTEC 1887
- 13- Weibing X,GuodongL,Wei W,Shupeit, Pingsheng H, Wei-Ping P,2003, J Appl Polym Sci 88:3225
- 14- guodong L, Juntong X, Suping B, Weibing X , 2004, J appl Polym Sci 91:3974
- 15 Lan T, Pinnavaia T chem. Mater 1994, 6:2216
- 16 Jeon HG, Jung HT, Lee SD, 1998, Polym bull 41:107
- 17.- Zhu L, Xanthos M , J Appl Polym Sci ,2004 .93:1891