Efecto del agente compatibilizante TOH7 sobre las propiedades térmicas del HDPE

Carolina Nieto Ricarte
Universidad Autónoma de Chihuahua
caro.nieto1512@gmail.com

Erika Ivonne López Martínez
Centro de Investigación en Materiales Avanzados
erika.lopez@cimav.edu.mx

Sergio Gabriel Flores Gallardo
Centro de Investigación en Materiales Avanzados
sergio.flores@cimav.edu.mx

Alejandro Vega Rios
Centro de Investigación en Materiales Avanzados
alejandro.vega@cimav.edu.mx

Temática general: Materiales

Resumen

En el presente trabajo se formularon materiales compuestos de polietileno/agente compatibilizante, los cuales fueron fabricados en un extrusor mono husillo. El agente compatibilizante empleado es de tipo polimérico base acrílica con grupos funcionales hidroxilo, que fue sintetizado vía polimerización en emulsión y que contiene el monómero 2-hidroxietil metacrilato (HEMA). Se pretende evaluar el efecto del agente compatibilizante sobre las propiedades térmicas del Polietileno de Alta Densidad (HDPE). Los compósitos fueron moldeados por compresión y caracterizados mediante análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido. De los resultados obtenidos, se encontró que al agregar el agente compatibilizante, las propiedades térmicas del HDPE mejoraron.

Palabras clave: Compósito, agente compatibilizante, HDPE.

Abstract

In the present work, composites of polyethylene/compatibilizing agent were formulated, which were processed in a single screw extruder. The compatibilizing agent employed is a hydroxyl-functional acrylic-based polymer type, which was synthesized via emulsion polymerization and containing the 2-hydroxyethyl methacrylate monomer (HEMA). The aim of this study is to evaluate the effect of the compatibilizing agent on the thermal properties of HDPE. The composites were molded by compression and characterized by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. From the results, it was found that with the compatibilizing agent, the thermal properties of HDPE improved.

Key words: Composite, compatibilizing agent, HDPE.

Introducción

Las propiedades mecánicas y físicas de los polímeros pueden ser mejoradas mediante la incorporación de diversos materiales denominados cargas o refuerzos o bien otro polímero. La combinación de estos materiales con los polímeros recibe el nombre de compósitos poliméricos o bien materiales compuestos. Un material compuesto generalmente obtiene mejores propiedades mecánicas en comparación a sus componentes por separado (Gomez, 2013).

Es necesario conocer que la mejora de las propiedades en los compósitos poliméricos se alcanza debido a la buena interacción interfacial entre componentes. Cuando se pretende formular un compósito con cargas de naturaleza hidrofílica, se presenta el problema de que la matriz polimérica, por su naturaleza apolar, tiene pobre compatibilidad con las cargas hidrofílicas (como por ejemplo, el aserrín) que son compuestos polares, dando como resultado que los compuestos presenten baja compatibilidad carga-matriz, baja interacción interfacial y por ende, baja propiedades mecánicas.

Comúnmente la mejora de la interacción interfacial ha sido enfocada a la preparación de la matriz polimérica funcionalizada por inserción de grupos polares afines a las cargas. Entre los principales grupos polares se encuentran grupos isocianatos, aminos, así como derivados del ácido acrílico, etc. (Karmarkar y *col.* 2007; Xu y *col.* 2014; Adhikary y *col.* 2008a). Sin embargo, la interacción interfacial también puede ser modificada mediante la mezcla previa de la matriz con un polímero compatibilizante y las cargas, con el fin de lograr interaccionar los componentes de la mezcla, promoviendo la adhesión entre estos y obteniendo una mejora en las propiedades mecánicas finales del compuesto (Adhikary y *col.* 2008a; Adhikary y *col.* 2008b; Solis & Lisperguer 2002; Fuentes 2007).

Los agentes compatibilizantes se usan para hacer posible un mezclado de dos o más polímeros inmiscibles. Normalmente constan de dos partes, y cada una de ellas tiene la capacidad de interactuar con uno de los compuestos presentes en la mezcla. Un tipo de agente compatibilizante, son los llamados copolímeros al azar, que están conformados por más de un tipo de unidad repetitiva o monómero. Su bifuncionalidad les permite interaccionar por una parte con la superficie de inclusión y por otra, con el polímero, acoplando así a los dos compuestos lo que aumenta la adhesión interfacial entre carga-matriz mejorando las propiedades mecánicas (Mascorro, 1993).

Como consecuencia, el objetivo de este estudio es sintetizar un agente compatibilizante con grupos funcionales hidroxilos (OH), aplicarlo en una matriz de Polietileno de Alta Densidad y estudiar las propiedades térmicas resultantes.

2. Experimentación

2.1 Materiales

Los materiales utilizados fueron: polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés) marca PADMEX 56035, de índice de fluidez 0.35 g/10 min y agente compatibilizante de tipo polimérico base acrílica con grupos funcionales hidroxilo, TOH7, que fue sintetizado vía polimerización en emulsión y que contiene el monómero 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) en un 25% en peso.

2.2 Formulación de los compósitos poliméricos.

Se prepararon las formulaciones con el HDPE de índice de fluidez 0.35 g/10 min, las cuales fueron: HDPE puro, HDPE con agente compatibilizante, TOH7, en una cantidad de 2 y 8 phr (partes por cien de resina).

2.3 Extrusión

Para la elaboración de los materiales compuestos, se utilizó un extrusor mono husillo de la marca Beutelspacher, donde el HDPE y el agente compatibilizante fueron mezclados en fundido. Las temperaturas se mantuvieron constantes durante el procesamiento y el perfil empleado en las distintas zonas del extrusor fue: en la alimentación 150°C, compresión 160°C y dosificación 170°C.

2.4 Moldeo por compresión y maquinado de probetas

El material fue granulado con ayuda de un molino de cuchillas marca Fristch y conformado en placas de 15 cm por 15 cm y 3 mm de espesor. Las placas fueron moldeadas en una prensa hidráulica modelo Carver, a una temperatura de 180°C aplicando durante 2 min una fuerza de cero toneladas (para que el material reblandeciera por efecto de la temperatura), luego se aplicó 1 tonelada por 3 min y, por último, 3 toneladas durante 3 min.

2.5 Caracterización

La estabilidad térmica de los materiales compuestos fue evaluada mediante Análisis Termogravimétrico. El análisis se llevó a cabo en el equipo TGA STD Q600 de la marca TA Instruments. Se pesó una muestra de 12 a 22 mg y se calentó a una velocidad de 10°C/min en el intervalo de temperatura ambiente a 600°C, bajo una atmosfera de aire.

Para determinar el efecto del agente compatibilizante en la cristalización final del polietileno y en el proceso de fusión se empleó la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés). El equipo de DSC empleado fue el modelo 2920 de la marca TA Instruments. Las muestras de 9-12 mg, se calentaron a una velocidad de 10°C/min dentro de un intervalo de temperatura -50 a 150°C, agregándoles nitrógeno líquido para el enfriamiento.

3. Resultados

El estudio de la degradación térmica de los materiales es un aspecto fundamental ya que informa la máxima temperatura de proceso que se puede emplear. En la Figura 1, se muestra la comparación de la descomposición térmica del: polietileno de alta densidad (“HDPE”), “HDPE-TOH7(2phr)” y “HDPE-TOH7(8phr)”.

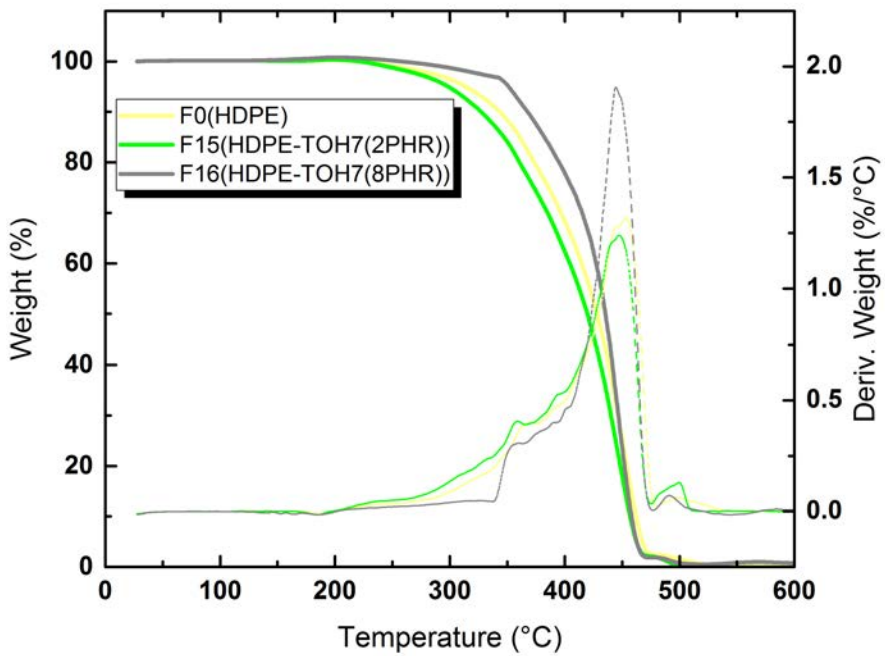

Figura 1. Análisis termogravimétrico (TGA) del HDPE, HDPE-TOH7(2phr) y HDPE-TOH7(8phr).

La descomposición del HDPE comienza a los 266.25°C. Cabe destacar que al agregar 2 phr del agente de acoplamiento al HDPE, la temperatura de degradación permanece prácticamente igual, esto se debe a que es muy poca cantidad de agente por lo cual no se observan cambios, sin embargo, con una cantidad mayor de agente compatibilizante (8 phr) en el HDPE, la temperatura de degradación se desplaza a temperaturas mayores (343.93°C). El aumento en la estabilidad térmica del HDPE-TOH7(8phr) indica una buena interacción entre el agente compatibilizante y la matriz polimérica de HDPE.

Al analizar las etapas de descomposición, la primera etapa de descomposición que se presenta de 265 a 300°C conduce a reducciones en el peso molecular con la descomposición del etileno y del agente compatibilizante. A los 400°C se producen productos gaseosos en cantidad creciente, en su mayoría el butileno (Araújo et al. 2008) y a los 500°C, termina la degradación del agente compatibilizante.

Con la finalidad de determinar el efecto del agente compatibilizante TOH7 en la cristalinidad del material, así como las temperaturas de fusión y cristalización, se han realizado ensayos en un calorímetro diferencial de barrido (DSC).

El porcentaje de cristalinidad, temperatura de fusión y la energía de fusión obtenidos se resumen en la Tabla 1, donde se muestra un porcentaje de cristalización de 55.8% para el HDPE virgen. En el HDPE-TOH7(2 phr) y HDPE-TOH7(8 phr), la cristalinidad se vio favorecida, por lo que se puede atribuir que este agente compatibilizante ayuda a incrementar la cristalinidad en el material lo cual no se ha visto reportado en estudios anteriores, ya que regularmente se ha observado que al añadir agente compatibilizante a la matriz polimérica su cristalinidad se ve afectada (disminuida) (Young y *col.* 2007; Marcovich & Villar 2003). Este aumento de cristalinidad puede mejorar las propiedades mecánicas del material.

Muestra	Temperatura de Fusión (°C)	Energía de Fusión (J/g)	Fracción de cristalización (%)
HDPE	134.4	163.61	55.8
HDPE-TOH7 (2 phr)	132.34	173.8	59.31
HDPE-TOH7 (8 PHR)	131.74	175.4	59.86

Tabla 1. Porcentaje de peso de las etapas de los blancos HDPE, HDPE-TOH7(8phr), HDPE-A50 y del material compuesto HDPE-TOH7(8phr)-A50.

4. Conclusiones

La inclusión del agente compatibilizante TOH7 aumenta la estabilidad térmica del HDPE. Además, la cristalinidad se vio favorecida, lo que puede repercutir en la mejora de las propiedades mecánicas del HDPE. Este aumento en las propiedades térmicas habla de una buena interacción entre el agente compatibilizante y el HDPE, lo que podría favorecer la adhesión interfacial de materiales compuestos tipo HDPE/cargas hidrofílicas/agente compatibilizante TOH7.

5. Referencias

Adhikary, K. B., Pang, S., & Staiger, M. P. (2008a). Dimensional stability and mechanical behaviour of wood-plastic composites based on recycled and virgin high-density polyethylene (HDPE). *Composites Part B: Engineering*, *39*(5), 807–815.

Adhikary, K. B., Pang, S., & Staiger, M. P. (2008b). Long-term moisture absorption and thickness swelling behaviour of recycled thermoplastics reinforced with Pinus radiata sawdust. *Chemical Engineering Journal*, *142*(2), 190–198.

Araújo, J. R., Waldman, W. R., & De Paoli, M. A. (2008). Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect. *Polymer Degradation and Stability*, *93*(10), 1770–1775.

Fuentes, N. C. (2007). *Estudio de Materiales Nanocompuestos a base de PPgMAH y Nanoarcilla (NaMMT Modificada con Etanol Amina) sobre las Propiedades Finales*. Instituto Politécnico Nacional.

Gomez, S. (2013). Diseño De Un Material Compuesto Con Fibra Natural Para Sustituír La Utilización De La Fibra De Vidrio. *Journal of Chemical Information and Modeling*, *53*, 1689–1699.

Karmarkar, A., Chauhan, S. S., Modak, J. M., & Chanda, M. (2007). Mechanical properties of wood–fiber reinforced polypropylene composites: Effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *38*(2), 227–233.

Marcovich, N. E., & Villar, M. A. (2003). Thermal and mechanical characterization of linear low-density polyethylene/wood flour composites. *Journal of Applied Polymer Science*, *90*(10), 2775–2784.

Mascorro, R. (1993). *Síntesis y evaluación de PSA's base agua homogéneos y núcleo-coraza*. Instituto Politecnico Nacional.

Solis Jara, M., & Lisperguer muñoz, J. (2002). Compuestos mixtos a base de plasticos y madera. *Theoria*, *11*, 35–40.

Xu, K., Li, K., Zhong, T., Guan, L., Xie, C., & Li, S. (2014). Effects of chitosan as biopolymer coupling agent on the thermal and rheological properties of polyvinyl chloride/wood flour composites. *Composites Part B: Engineering*, *58*, 392–399.

Young, L., Qinglin, W., Clemons, C. M., Fei, Y., & Yanjum, X. (2007). Influence of Nanoclay on Properties of HDPE/Wood Composites. *J Appl Polym Sci*, *106*, 3958–3966.