

Reforzamiento de mezcla de multicomponentes plásticos con nanotubos de carbono de pared múltiple para la obtención de nanocompuestos

Juan Guillermo Martínez Colunga, Saúl Sánchez Valdés, Roberto Benavides Cantú, Luciano Da Silva, Javier Gudriño Diana Morales Acosta, Tomas Lozano Ramírez

^{a)} Departamento de Procesos de transformación de Plásticos, Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Ing. Enrique Reyna H. 140, Col. San José de los Cerritos, Saltillo, Coahuila, México, C.P. 25294. Email: x

^{b)} Instituto Tecnológico de Cd. Madero, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Av. Primero de Mayo S/N, Col. Los Mangos, 89440, Cd. Madero, Tamaulipas, México. guillermo.martinez@ciga.edu.mx

Resumen: Se estudió el reforzamiento de una mezcla de multicomponentes prototipo de desechos plásticos urbanos de México con diferentes contenidos de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) (1, 3, 5 %). La mezcla prototipo de desechos plásticos urbanos contiene un compatibilizante de polietileno de alta densidad (HDPE) con anhídrido maleico. La preparación de las mezclas con MWCNT obtención de compuestos, se realizó en la utilización de un mastercath de HDPE y nanotubos en un extrusor monotornillo. Los compuestos se caracterizaron por DSC, TGA y propiedades mecánicas de tensión flexión e impacto. Los la estabilidad térmica de la mezcla, y la cristalinidad de los plásticos semicristalinos se incrementaron con la presencia de los nanotubos. El módulo de elasticidad en tensión y flexión se incrementó con los nanotubos pero la resistencia al impacto presento una ligera disminución.

Introducción (Arial 10 negritas).

El gran crecimiento de los materiales plásticos en las últimas tres décadas, se ha reflejado fuertemente en la sustitución de los materiales tradicionales como el metal, vidrio y madera por materiales plásticos en la mayoría de las actividades de la sociedad. Esto se refleja en el crecimiento de diferentes sectores industriales como en el sector de envase y empaque, donde se puede constatar que las bolsas de papel han sido sustituidas casi en su totalidad por bolsas de película plástica de PE y PP. Los envases para bebidas carbonatadas de PET y envases de otros alimentos que tradicionalmente se fabricaban de vidrio actualmente se están fabricando de HDPE y PET (1,2).

Es precisamente en estos sectores de envase y empaque y embalaje donde se produce la gran mayoría de los desechos sólidos urbanos o municipales (municipal solid waste- MSW), donde la recolección, el manejo y su deposición representan un gran problema para la sociedad y el medio ambiente. Los países más industrializados son los que presentan el mayor porcentaje de desechos plásticos (2,3). El contenido y tipo de los desechos plásticos también varía de un país a

otro. En México sin duda las poliolefinas como el HDPE, LDPE, LDPE (51.2%) y PP (18.2%) representan la mayor cantidad de dichos desechos con un 69.4%, seguidos por el PET con un 22.1 % PET y el resto esta constituido por PVC (2.1%), PS (1.8%) y otros 4.6% (Ny y PMMA y otros) (2,4,5).

El presente trabajo de investigación estudia el efecto de los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) en las propiedades de una mezcla prototipo de desechos plásticos urbanos de México (MDPU) compatibilizada con polímeros modificados con anhídrido maleico (PPgMA y HDPEgMA).

MDPU= HDPE (26.2%), LDPE (12.5%), LLDPE(12.5%), PP (18.2%), PET (22.1%), PS (1.8%) y NY6 (6.7%)

Parte experimental.

Materiales.

Las resinas que se utilizaron fueron: LDPE 20020 Dawlex 2045, HDPE 60003 de PEMEX, LLDPE PF0218D de NOVA Chemical, PET IMPET 100 A de Celanese, PS de Polidesa, PVC-225-2 de Primex y PP Valtec HP423M de Indelpro: Y los materiales comerciales utilizados como agentes de compatibilización

fueron: HDPE-g-MAH POLYBOND3009 y PPgMA POLYBOND 3200 ambos de la empresa Dupont. Nanotubos de pared Multiple (MWCNT) de la empresa Alpha Nano Tech Co, industrial grado con 90% de pureza, diámetro externo de 30-50 nm, área superficial de 200 m²/g.

Obtención de los compuestos

Se obtuvo un masterbatch de HDPE/MWCNT al 20% de nanotubos en una cámara bambury Brabender a 180°C y 60 rpm con rotores roller y un tiempo de mezclado de 10 min. La obtención de los compuestos se realizó mediante un extrusor monotornillo Davis Standard con una relación de L/D de 34 y un diámetro de 2.54 cm el tronillo tenía una zona de mezclado tipo piña o mazorca, y el perfil de temperaturas era de 160°C hasta 260°C y 50 rpm de giro de tornillo (figura 1). En la extrusión se obtuvo un filamento que fue enfriado en un baño de agua y posteriormente cortado en pelets. En el extrusor se alimentaron por la tolva todos los elementos de los compuestos (MDPU, HDPEgMA, PPgMA y masterbatch de HDPE/MWCNT). En la tabla 1 se muestran la composición de los compuestos tratados en este estudio.

Tabla 1. Formulación de compuestos

Muestra	MDPU (%)	MWCNT (%)	HDPEgMA PPgMA(50/50)(%)
1	95	0	5
2	94	1	5
3	92	3	5
4	90	5	5

Caracterización.

Los materiales compuestos obtenidos fueron caracterizados por calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termo gravimétrico (TGA), y se determinaron sus propiedades mecánicas de tensión e impacto.

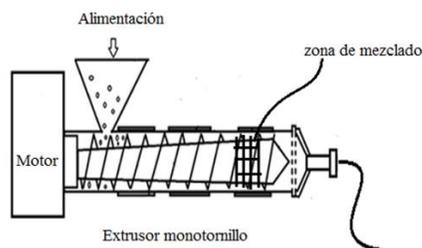


Figura 1. Extrusor monotornillo con zona de mezclado.

Resultados y discusión.

En la figura 2 se muestra el termograma de DSC de la MDPU sin MWCNT, donde se puede ver la presencia de 3 picos de cristalización en el enfriamiento correspondientes al PET, Nylon y las olefinas (PEs y PP). En el calentamiento se pueden ver 4 picos de fusión correspondientes a los PEs, PP, Nylon y PET. En la tabla 2 se muestran las temperaturas de cristalización y fusión de los componentes de MDPU y como las Tc Aquí puedes escribir y discutir los resultados de tu investigación.

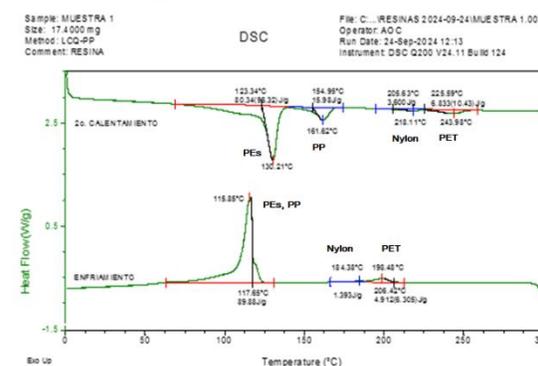


Figura 2. Termograma de fusión de DSC de MDPU sin nanotubos

Los termogramas de fusión (DSC) de MDPU sin y con nanotubos se muestran en la figura 3, donde se puede observar que no existen cambios significativos, en los picos de fusión de los diferentes elementos del compuesto.

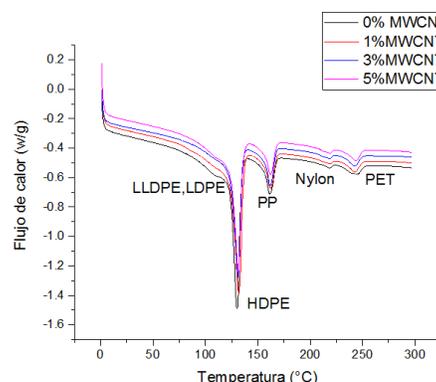


Figura 3. Termogramas de Fusión de DSC de los componentes de la MDPU sin y con MWCNT.

Los termogramas de cristalización (DSC) de MDPU sin y con nanotubos de los PEs y PP se muestran en las figuras 4, donde se puede observar que existen corrimientos hacia mayores temperaturas de los picos de cristalización.

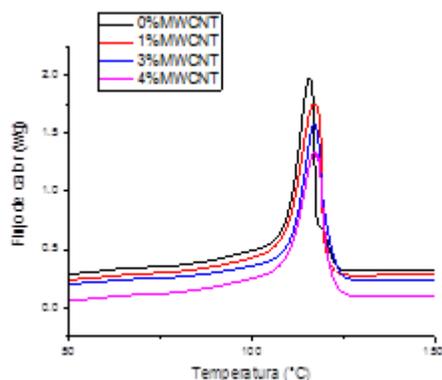


Figura 4. Termograma de Cristalización de DSC de los PEs y PP en los compuestos de MDPU/MWCNT.

Los termogramas de cristalización (DSC) de MDPU sin y con nanotubos de Nylon y PET se muestran en las figuras 5, donde se puede observar que existen corrimientos hacia mayores temperaturas de los picos de cristalización.

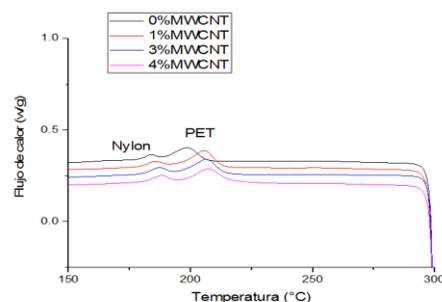


Figura 5. Termograma de Cristalización de DSC de Nylon y PET en los compuestos de MDPU/MWCNT.

En la tabla 2 se muestran las temperaturas de cristalización de los elementos de la mezcla de MDPU sin y con MWCNT. Se puede observar que el incremento en las temperaturas de cristalización está en función del contenido de nanotubos (entre 2 y 9°C), teniendo el PET de mayor incremento seguido

por el Nylon. Este comportamiento puede ser debido al efecto de agente nucleación que poseen los nanotubos.

Tabla 2. Temperatura de cristalización de los compuestos MDPU/MWCNT.

Muestra	PEs y PP (°C)	Nylon (°C)	PET (°C)
1	115.9	184.4	198.5
2	117.1	185.4	205.5
3	117.2	187.7	206.3
4	117.2	188.5	207.1

En la tabla 3 se muestra el grado de cristalinidad de los polímeros semicristalinos de la MDPU. Se puede observar como el grado de cristalinidad aumenta en función del contenido de nanotubos en cada uno de tales elementos, esto es posible gracias al efecto nucleante de los nanotubos

Tabla 3. Cristalinidad (1-λ)(%) de los polímeros semicristalinos de los compuestos de MDPU/MWCNT.

Muestra	PEs	PP	Nylon	PET
1	52.5	42.4	23.4	21.9
2	54.4	43.8	24.3	22.6
3	55.1	44.1	24.9	22.9
4	55.6	44.5	25.2	23.1

La estabilidad térmica de los compuestos de MDPU/MWCNT fue determinada por medio de TGA. En las figuras 6 y 7 se muestran las curvas de pérdida de peso y derivada de la pérdida de peso en función de la temperatura respectivamente. En las curvas de pérdida de peso se observa como el desplazamiento de la mayor pérdida de peso hacia mayores temperaturas es en función del contenido de MWCNT. Esto indica que los nanotubos protegen de las altas temperaturas a los polímeros retardando su volatilización.

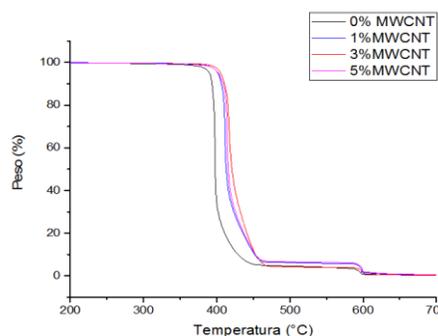


Figure 6. Curvas de TGA de los compuestos de MDPU/MWCNT.

En la figura 7 se muestran las curvas de la derivada de la pérdida de peso y se puede observar claramente como el desplazamiento de los picos de la velocidad de pérdida de peso es hacia mayores temperatura indicando que los compuestos con MWCNT presentan una mayor estabilidad térmica. También puede observarse que el mayor desplazamiento se observa de 0% a 1% de MWCNT que con mayores contenidos de nanotubos este efecto es debido a que al 1% la dispersión es en mayor grado que a concentraciones altas.

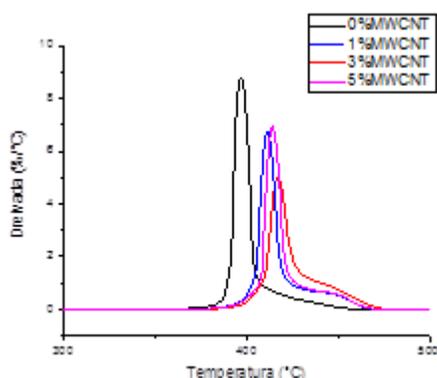


Figure 7. Derivada de la pérdida de peso por TGA de los Compuestos de MDPU/MWCNT. Las propiedades mecánicas de las MDPU sin y con MWCNT se muestran en las figuras 8 y 9. Donde se puede observar como la resistencia a la tensión aumenta y la elongación disminuye en función del contenido de nanotubos (figura 8). Este comportamiento indica que el esfuerzo aplicado al compuesto también es transmitido en buena forma a los nanotubos gracias a una buena adhesión interfacial, la cual puede ser debido a la acción del HDPEgMA y PPgMA de acuerdo a lo reportado por Hemmati y colaboradores [6] quienes compatibilizaron un compuesto de PP/CNT con PP con anhídrido maleico obteniendo un incremento en la resistencia a la tensión. Por otro lado, la elongación disminuye en función del contenido de MWCNT (figura 8), lo cual es debido a que los nanotubos restringen el movimiento molecular de las cadenas y obstaculizan el desenrollamiento de las

cadenas. Los aglomerados, también pueden generar puntos de concentración de esfuerzo ocasionando rupturas prematuras y donde el número de estos aglomerados se incrementan con un mayor contenido de nanotubos.

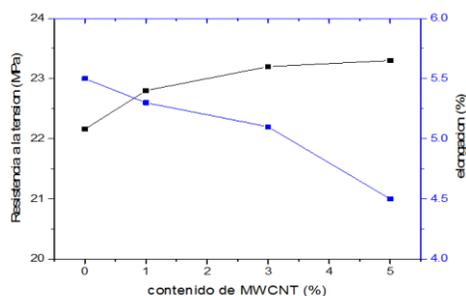


Figure 8. Resistencia a la tensión y elongación de compuestos de MDPU/MWCNT.

El comportamiento del módulo de elasticidad se muestra en la figura 9 donde se puede observar como se incrementa en función del contenido de MWCNT, esto debido a la restricción de movilidad molecular de las cadenas y también debido a la liquidez de los nanotubos que la transfiere al compuesto. Por otro lado la resistencia a impacto disminuye en función de contenido de MWCNT (figura 9) que aumenta la rigidez del compuesto y afectando negativamente a la resistencia al impacto.

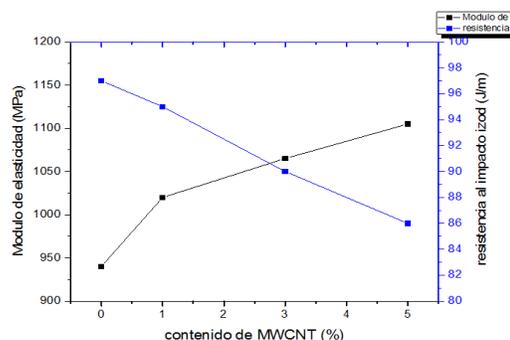


Figure 9. Modulo de elasticidad de compuestos de MDPU/MWCNT.

Conclusiones.

Los nanotubos de carbon actuan como agentes nucleantes al incrementar la temperature de critalización de 2°C - 9°C y la cristalinidad de los polimeros semicristalinos de la MDPU. Los MWCNT proporcionan a la MDPU un

incremento en la estabilidad térmica por TGA de hasta 18°C. Los MWCNT incrementan la tensión 5% y módulo 20% de elasticidad de los compuestos MDPU pero disminuyen la elongación y la resistencia al impacto. Estos comportamientos indican que los nanotubos de carbón si refuerzan las propiedades de la MDPU.

Agradecimientos.

Los autores agradecen por su soporte financiero al CIQA. Los autores desean agradecer Laboratorio Nacional de Grafeno (CONACYT-232753) y al proyecto de ciencia básica AS1-31735.

Referencias.

- 1.-IMPI, "Enciclopedia del Plástico" , tomo 3, capítulo 29, 1999
- 2.-J.M.G. Martínez, O. Laguna and E.P.Collar, Rev. Plas. Mod. No. 472, 382-390, 1995
- 3.- Prog. Inter. de Coop. Tec. Amb Sec. Clave Ind, "Mesa Redonda" sobre MSW's Bahía Brasil, 27-28, Sep., 1998
- 4.-E. Mendizabal, R.M. Jiménez, E. Michel, C. Ortiz and V.M. Gonzales, SPE, Antec, Tech Paper, 3509-5315, 1995
5. J.G. Martinez, R. Benavides, C. Guerrero, J. Appl. Polym. Sci. 2007, 8(4), 2597-2603.
6. M. Hemmati*, H. Shariatpanahi, M. Ghorbanzadeh Ahangari, A. Fereidoon, A. Narimani, , Polym & Polym Comp, 2012, 20(6):559-566.