

EFEECTO EN LAS PROPIEDADES MECANICAS DE LA INCORPORACION DE RELLENOS DE WOLLASTONITA SOBRE LA MATRIZ DE POLIPROPILENO

Homero Salas–Papayanopolos^{1*}, Julio Laria¹, Tomas Lozano², Ana Beatriz Morales², Felipe Cerino³

- 1) Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Tamaulipas, Avenida Universidad y Boulevard Adolfo López Mateos, Tampico, Tamaulipas. México. C.P. 89000. Correo electrónico: homero_53@hotmail.com
- 2) Instituto Tecnológico de Cd. Madero, División de Posgrado e Investigación, Juventino Rosas y Jesús Urueta, Col. Los Mangos, Cd. Madero, Tamaulipas, México. C.P. 89440
- 3) Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Pedro de Alba S/N, Cd. Universitaria, S.N. de los Garza, Nuevo León, México

Recibido: Abril 2012; Aceptado: Noviembre 2012

RESUMEN

En este estudio, mezclas de polipropileno (PP) son preparadas en un extrusor monohusillo usando concentraciones de relleno de 5, 10 y 15 partes por cada ciento de polímero utilizando 3 diferentes tipos comerciales de wollastonita variando su área superficial y relación (L/D) para la preparación binaria. Un tipo de compatibilizante modificador polipropileno homopolímero injertado con anhídrido maleico (PP-g-AM) *Polybond* 3.002, se incorporo usando 5 partes por cada ciento para materiales reforzados ternarios (compatibilizados). El efecto en las propiedades mecánicas fue estudiado enfocándose en cada una de las muestras, así como un análisis de microfografías de luz polarizada para conocer el estado de dispersión de las partículas de relleno sobre la matriz de PP. Los resultados obtenidos en las pruebas de tensión mostraron un aumento en el módulo de *Young*, esfuerzo tensil, así como una mayor elongación en el punto de ruptura utilizando el compatibilizante *Polybond con una wollastonita tipo Aspect 3.992*. Imágenes de microscopia de luz polarizada muestran una buena dispersión de las partículas de relleno sobre el PP.

Palabras claves: Polipropileno, wollastonita, materiales reforzados, propiedades mecánicas, compatibilizantes.

ABSTRACT

In this paper, mixtures of polypropylene (PP) are prepared in a single screw extruder using concentrations of filler 5, 10 and 15 parts per hundred of polymer using 3 different types of commercial wollastonite and varying the surface area ratio (L: D) for the binary preparation. One type of modifier compatibilizer polypropylene grafted with maleic anhydride homopolymer (PP-g-MA) *Polybond* 3002, was incorporated using 5 parts per hundred to composite ternary (compatibilized). The effect on the mechanical properties was examined by focusing on each of the samples as well as an analysis of photomicrographs of polarized light to determine the state of dispersion of the filler particles on the PP matrix. The results obtained in the stress tests showed an increase in the *Young's* modulus, tensile stress and a greater elongation at the breaking point using the compatibilizer *Polybond with an Aspect 3992* wollastonite type. Images of polarized light microscopy showed a good dispersion of the filler particles on the PP.

Keyword: Polypropylene, wollastonite, composites, mechanical Properties, compatibilizer.

1 INTRODUCCION

El campo de aplicación y estudio de los polímeros ah sido ampliamente usado en las últimas décadas, ocupando espacios que antes le pertenecían a los materiales cerámicos y metales. Los refuerzos particulados se usan en polímeros para reducir costos, mejorar el procesado, controlar la densidad, modificar las propiedades eléctricas, retardar la flama y para mejorar las propiedades mecánicas, *Kotek et al.* [1]. Existen distintos tipos de rellenos, entre los más comunes se encuentran el carbonato de calcio, talco, fibra de vidrio, etc. En términos de peso, el carbonato de calcio es el

relleno más importante para plásticos y también se utiliza ampliamente en el caucho y las pinturas, *Murphy* [2]. La forma y el tamaño de partícula de los rellenos afectan en la viscosidad, propiedades mecánicas, térmicas y ópticas, *Rothon* [3] del material reforzado.

El polipropileno (PP) es una resina termoplástica versátil, tiene bajo costo, es semicristalina con buena resistencia mecánica y rigidez que le permite superar al Polietileno (PE) en numerosas aplicaciones. El PP es fácil de combinar con rellenos y refuerzos de fibra para producir propiedades similares a las resinas termoplásticas de ingeniería, *Giles et al.* [4].

La wollastonita es un mineral, compuesto de calcio, silicio y oxígeno, *Beck et al.* [5]. Su fórmula química puede ser expresada como CaSiO_3 o como $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Se caracteriza por su forma acicular y su relación de aspecto (L/D) que puede variar de acuerdo a su modo de producción. La producción mundial en la actualidad es de alrededor de 250,000 toneladas por año, con China, Finlandia, India, *México* y *EEUU* los principales países productores, *Rothon* [3]. En el mercado existen diversos tipos de wollastonita, variando su tamaño en cada una, esto quiere decir que para cada una existen propiedades diferentes.

Algunos autores han investigado el efecto de este relleno sobre los termoplásticos, sin embargo aun queda mucho por estudiar sobre el comportamiento de este mineral. Aun no se ha estudiado el efecto del tamaño de forma (L/D) de partículas de wollastonita y el agente compatibilizante *Polybond 3.002* en polipropileno.

El objetivo de esta investigación es estudiar el efecto en las principales propiedades mecánicas del material compuesto PP/wollastonita, utilizando 3 diferentes tipos, 2 producidas en una mina de *EEUU* con forma acicular y una de *México* con forma irregular, en concentraciones de 5,10 y 15 partes por cien con respecto de la matriz (polipropileno) usando un aditivo modificador homopolímero *Polybond*.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales. El polímero usado en este estudio fue una resina de polipropileno (PP) homopolímero XH1760 (MFR = 3 dg/min a 230°C con una carga de 2.160 kg) proporcionada por *Indelpro (México)*. Se utilizaron tres diferentes tipos de wollastonita, de los cuales dos pertenecen a una empresa americana *Nyco minerals (Aspect 3.992 y Nyglos M8)* con un tratamiento de superficie hidrófobo del mismo fabricante, y una de la empresa mexicana minerales *GOSA (M325)* la cual fue tratada con 1,5% de ácido esteárico en un mezclador tipo *Henschell*. En la Tabla 1 se da una mejor descripción de los rellenos de wollastonita utilizadas en el estudio. Se utilizó un compatibilizante PP homopolímero modificado cargado con 6% en peso de anhídrido maleico (PP-g-AM) *Polybond*

3002 proporcionado por Chemtura, de este aditivo se agregaron cinco partes por cada ciento de este polímero para lograr una mejor adhesión.

Tabla 1. Características de la wollastonita usada en este estudio.

Código	Diámetro (μm)	Area superficial (m^2/g)	Relación (L:D)
Aspect 3992	6	1,6	7/1
Nyglos M8	8	1,2	8/1
M325	–	7	–

2.2. Procesado y elaboración de muestras. Los materiales reforzados de PP con concentraciones de 5, 10 y 15 partes por cien de wollastonita se prepararon en un extrusor monohusillo marca *Beutelspacher* (véase la Figura 1) de 19 mm de diámetro. La velocidad de rotación del husillo fue de 50 rpm con un perfil de temperatura de 190°C en la sección de alimentación, 195 °C en la sección de compresión, 200°C en la sección de bombeo y 210°C en el dado. El material fundido se enfrió en un baño de agua a temperatura ambiente para después ser granulada. El orden del total de experimentos realizados con el extrusor se aprecia en la Tabla 2. Se utilizó un husillo con zona de mezclado y se procesaron dos veces para obtener un compuesto homogéneo.



Figura 1. Extrusor monohusillo utilizado para la preparacion de las muestras.

Tabla 2. Diseño experimental y descripción de los materiales reforzados.

Clave	Tipo de Wollastonita	ppc de CaSiO ₃ .	Aditivo (5 ppc)*
PP	–	–	–
A5	Aspect 3992	5	–
A10	Aspect 3992	10	–
A15	Aspect 3992	15	–
N5	Nyglos M8	5	–
N10	Nyglos M8	10	–
N15	Nyglos M8	15	–
M5	M325	5	–
M10	M325	10	–
M15	M325	15	–
A5/PB3002	Aspect 3992	5	PB3002
A10/PB3002	Aspect 3992	10	PB3002
A15/PB3002	Aspect 3992	15	PB3002
N5/PB3002	Nyglos M8	5	PB3002
N10/PB3002	Nyglos M8	10	PB3002
N15/PB3002	Nyglos M8	15	PB3002
M5/PB3002	M325	5	PB3002
M10/PB3002	M325	10	PB3002
M15/PB3002	M325	15	PB3002

* ppc = partes por cien

2.3. Prueba de tensión y elongación. Las muestras granuladas fueron moldeadas en una prensa hidráulica con control de temperatura de la marca *Carver*, a 200°C, realizadas de acuerdo a la norma, *ASTM D638* [6] para pruebas tensiles. Se midieron los valores de módulo de *Young*, esfuerzo tensil y porcentaje de elongación utilizando un tensilómetro de la marca *Shimadzu* modelo *Autograph AGS–20 kNG*.

2.4. Análisis de microscopia de luz polarizada. Películas delgadas se elaboraron de cada muestra para ser analizadas en un microscopio de la marca *Jenco*, con objetivos de 50 y 200x para analizar la distribución de las partículas de relleno sobre la matriz de PP. Las imágenes fueron tomadas utilizando una cámara de alta resolución de la marca *Moticam* conectada al microscopio.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Resultados de las pruebas de tensión. Interacciones interfaciales (adhesion) entre el relleno y la matriz polimerica es un factor importante el cual influye sobre las propiedades mecanicas del material reforzado, *Svab et al.* [7], entonces valores altos en las propiedades sugieren que hubo una buena adhesion entre el PP y la wollastonita. El módulo de elasticidad o de *Young*, es una medida de la rigidez del material, *Askeland* [8], este es un importante valor utilizado en

propiedades mecánicas, en la Figura 2 un incremento en el módulo se observa al aumentar el porcentaje de carga de wollastonita, el compatibilizante *Polybond 3002* se convierte en factor importante para elevar aun mas este valor, ya que en casi todas las muestras supera al PP (651 MPa). El material reforzado PP/*aspect* mantiene los mejores resultados de módulo con 15 ppc de relleno (881 MPa) solamente utilizando el compatibilizante.

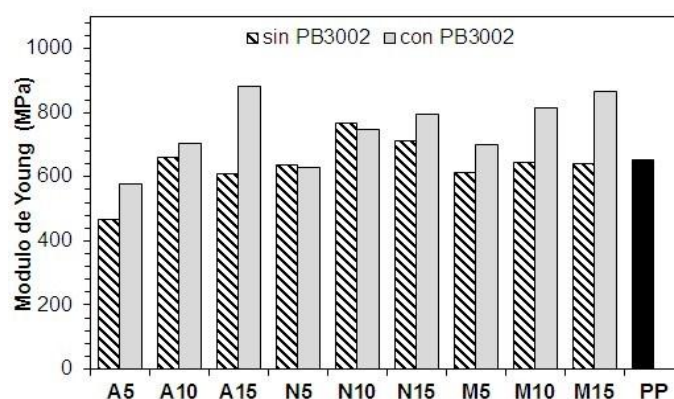


Figura 2. Muestras los resultados del módulo de *Young* de los materiales reforzados.

La resistencia a la tensión, es el esfuerzo máximo sobre la curva esfuerzo–deformación ingenieril, *Askeland* [8]. Los resultados de esfuerzo tensil demuestran que existe un aumento al utilizar el compatibilizante en el material reforzado a menores cargas como se observa en la Figura 3. Un mayor esfuerzo tensil se observa en el material reforzado PP/5 *Aspect* con *Polybond 3002* (57,2 MPa), mostrando el mismo efecto de incremento utilizando compatibilizante y cargas bajas del mineral en la *Nyglos* y M325, el valor del PP en estado puro fue de 41,4 MPa.

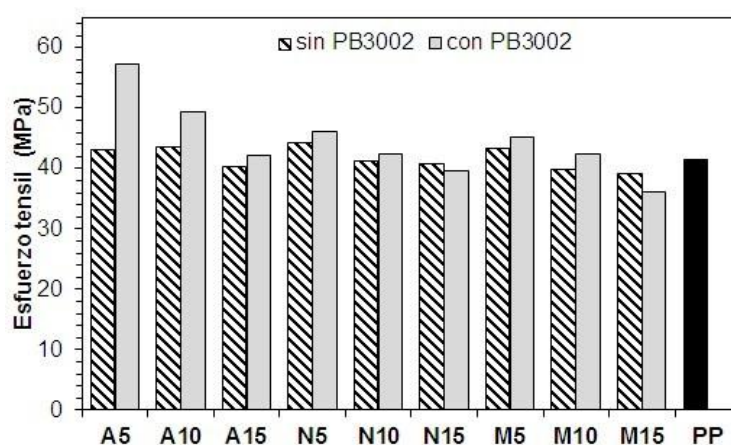


Figura 3. Muestra los resultados de esfuerzo tensil de los materiales reforzados.

Un valor maximo de 41,3% de elongacion de ruptura aparece en las muestras que utilizan nuevamente 5 partes por ciento de wollastonita *Aspect* con *Polybond 3.002* (véase la Figura 4). Cargas bajas de relleno que utilizan el aditivo *Polybond* se encuentran por encima del valor del PP en estado puro, mientras que la mayoría de los que no fueron mezclados con el aditivo modificador se mantuvieron por debajo de este índice.

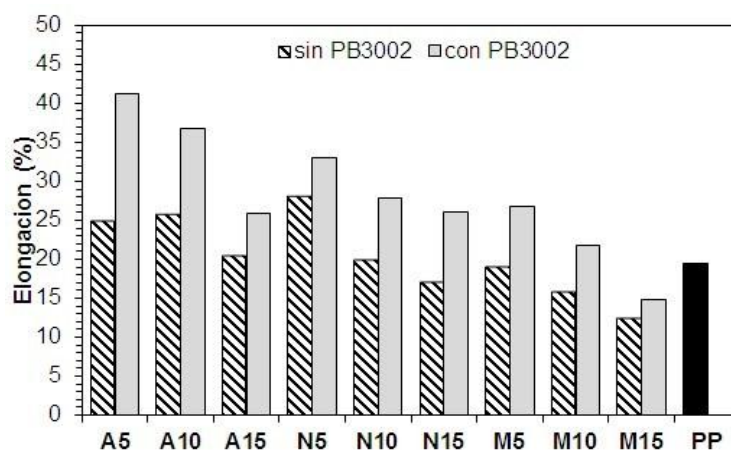


Figura 4. Muestra el porcentaje de elongacion en el punto de ruptura de los materiales reforzados.

Tabla 3. Resumen de las propiedades mecánicas de compuestos de PP/Wollastonita.

Clave	Módulo de Young (Mpa)		Esfuerzo tensil (Mpa)		% elongación	
	S	C	S	C	S	C
PP	651,0		41,4		19,4	
A5	465,0	576,0	43,1	57,2	24,9	41,3
A10	660,0	703,0	43,6	49,4	25,8	36,7
A15	607,0	881,0	40,2	42,1	20,4	25,8
N5	636,0	627,0	44,1	46,2	28,1	33,0
N10	767,0	749,0	41,2	42,3	20,0	27,9
N15	711,0	793,0	40,7	39,6	17,0	26,1
M5	613,0	701,0	43,2	45,2	19,1	26,7
M10	644,0	814,0	39,8	42,4	15,8	21,7
M15	638,0	867,0	39,1	36,2	12,5	14,9

Nota: S = Sin Polybond 3.002; C = con Polybond 3.002.

A manera de comparacion de todas las propiedades, la Tabla 3 muestra los materiales reforzados de PP/wollastonita, con y sin *Polybond* 3.002. En un estudio llevado a cabo con nanoarcillas, dos tipos de PP-g-AM fueron usados utilizando 2% de carga de relleno y 4% de aditivo, *Thon-That et al.* [9], un aumento en las propiedades mecánicas de impacto, módulo y flexion fue reportado. El aumento de las propiedades de elongacion, modulo y tension maxima es muy visible en este estudio, ya que el aditivo *Polybond* sirve como agente de acoplamiento de las particulas de wollastonita en la matriz de PP, dandole rigidez y ductilidad al material compuesto.

3.3. Microscopia de luz polarizada. Micrografías son mostradas en la Figura 5, donde

podemos observar que a una resolución de 50x las partículas de relleno se encuentran de manera dispersa sobre la matriz de PP especialmente en la de tipo *Aspect* y *Nyglos* (Figuras 5a y 5b), es importante obtener un material reforzado con estas características morfológicas, puesto que una buena dispersión de rellenos y pigmentos es un prerrequisito para obtener mejores propiedades mecánicas y apariencia [3].

En las imágenes d), e) y f) de la Figura 5, una resolución de 200x en el microscopio nos muestra la forma acicular de las partículas de relleno. Las *wollastonitas Aspect* 3.992 (Figura 5d) y *Nyglos* M8 (Figura 5e) de la empresa americana tienen esa forma acicular que caracteriza al mineral. La M325, de la empresa mexicana, se observa una forma irregular (con tendencia a esférica) de partícula dispersa sobre la superficie del PP.

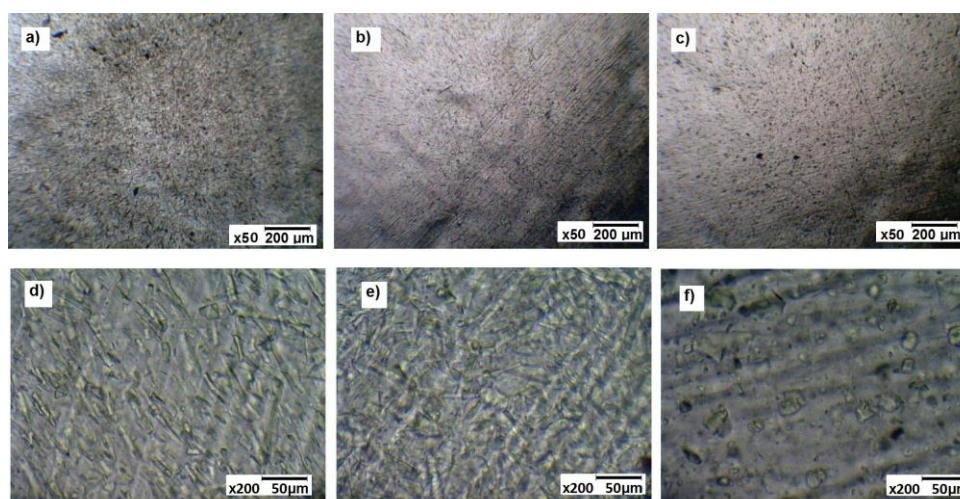


Figura 5. Micrografías tomadas a 50 y 200x de la superficie del PP con 15 partes por cada ciento de wollastonita: a) *aspect* 50x, b) *Nyglos* 50x, c) M325 50x, d) *Aspect* 200x, e) *Nyglos* 200x, f) M325 200x.

4. CONCLUSIONES

Los tres tipos de wollastonitas usadas como relleno en la matriz de PP variando su tamaño, factor de forma (L/D) y área superficial arrojaron valores en las propiedades mecánicas muy marcados en sus diferencias utilizando el compatibilizante *Polybond* 3.002. En muchas investigaciones se utilizan tratamientos para darle al relleno mejores cualidades tanto de dispersión de aglomerados como para mejorar las propiedades mecánicas, sin embargo el uso de aditivos como agente de acoplamiento *Polybond* 3.002 (PP-g-MA) ah sido poco estudiado sobre estos factores. Un aumento en el esfuerzo tensil y elongación en el punto de ruptura se optimiza al utilizar cinco partes de wollastonita *Aspect* 3.992 con el compatibilizante *Polybond*, en comparación con el PP en estado puro, existe la tendencia a disminuir estas dos propiedades a cargas mas altas de relleno. En el caso del módulo de *Young*, en general existe el aumento con el compatibilizante en los tres diferentes tipos de wollastonitas, haciendo más rígido el material reforzado, aumentando a mayores

cargas de relleno. Una buena dispersión de las partículas aglomeradas de los tres rellenos utilizados se presentó sobre la superficie del PP acentuándose más en la de tipo *Aspect 3992*, observándose la forma acicular de las dos primeras wollastonitas americanas y la forma irregular de la mexicana. En el caso de utilizar algún tipo de wollastonita aquí mencionado, se recomendaría utilizar un tratamiento o agente de acoplamiento como el aquí usado (*Polybond 3002*), así como utilizar cargas de relleno bajas si es la propiedad de elongación y esfuerzo tensil la que se desea mejorar o cargas de relleno altas si es el caso del módulo de *Young* para darle rigidez al material reforzado.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Kotek J, Kelnar I, Baldrian J, Raab M, *European Polym. J.*, **40**, 679 (2004)
- [2] Murphy J, *Additives for plastics: Handbook*, 2ª edición. New York (USA), Elsevier Advanced Technology, 2003. (Cap. 2)
- [3] Rothon RN, *Particulate-Filled Polymer Composites*, 2ª Edición, United Kingdom, Rapra Technology Limited, 2003, p. 74.
- [4] Giles H, Wagner J, Mount E, *Extrusion: The definitive Processing Guide and Handbook*, New York, William Andrew, 2005. (Cap. 22.5)
- [5] Beck R, Columbo D, Phillips G, in: H.G. Karian (Ed.), *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, 2ª edición, Marcel Dekker, New York (USA), 2003 (Capítulo 18).
- [6] Norma ASTM D638. *Standard test method for tensile properties of plastic*. West Conshohocken (USA). American Society for testing materials, 2004
- [7] Svab I, Vojko M and Leskovac M. *Acta Chim. Slov.* **52**:264 (2005)
- [8] Askeland D “*Ciencia e Ingeniería de los Materiales*”, 3ª. Edición, México. International Thomson, 1999 (Cap.6)
- [9] Thon-That M, Perrin-Sarazin F, Cole KC, Bureau MN, Denault J, *Polym. Eng. & Sci.* **44**, 1212 (2004)