

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE SiO₂ A PELÍCULAS DE POLIPROPILENO Y POLIAMIDA SOBRE SUS PROPIEDADES DE BARRERA

V. N. Dougnac, B. C. Peoples, H. Palza y R. Quijada

Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología y Centro para la Investigación Interdisciplinaria
Avanzada en Ciencias de los Materiales (CIMAT), Universidad de Chile, CHILE.
E-mail (autor de contacto): vdougnac@edu.uchile.cl

RESUMEN

En este trabajo se estudia la permeabilidad de nanocompositos de polipropileno (PP) y poliamida 6 (PA) preparados con nanoesferas de SiO₂ de diferentes diámetros. Los nanocompositos fueron preparados por el método de mezclado en estado fundido y las nanoesferas de SiO₂ se sintetizaron usando el método de sol-gel. Se midió la permeabilidad al O₂, N₂ y H₂O. Se encontró que la adición de nanoesferas de 30 nm o mayor diámetro produce un aumento de la permeabilidad a oxígeno y nitrógeno en ambos polímeros. Específicamente, en el caso de los nanocompositos de PP, este aumento es proporcional al diámetro de las esferas. Sin embargo, en el caso de los nanocompositos de PA, el aumento es proporcional al número de esferas y no al diámetro de éstas. En cuanto a la velocidad de transmisión de vapor de agua se encontró que ésta también aumenta en comparación con los polímeros puros, pero su incremento está inversamente relacionado con el diámetro de las esferas para ambos polímeros. La adición de esferas de 12 nm de diámetro a PP produce una disminución de la permeabilidad a oxígeno, nitrógeno y vapor de agua. Esto debido al mecanismo de camino tortuoso, donde las partículas aumentan el camino que el gas debe recorrer a través de la matriz polimérica. Las propiedades térmicas y mecánicas también fueron evaluadas. La adición de esferas a los polímeros aumenta el módulo de Young y disminuye la elongación a la rotura. En cuanto a las propiedades térmicas sólo hay una disminución del grado de cristalinidad en el caso de los nanocompositos de PA. Las temperaturas de fusión y cristalización no muestran cambios significativos en los nanocompositos de ambos polímeros.

Tópico 3: Materiales poliméricos

Palabras clave: Poliamida-6, polipropileno, nanoesferas y permeabilidad.

1. INTRODUCCIÓN

La preparación de nanocompositos poliméricos usando nanopartículas inorgánicas como carga ha atraído gran atención en las últimas décadas debido a que la adición de una baja concentración de partículas (1-5 wt%) produce cambios significativos en las propiedades de barrera de los polímeros.[1] Una de las partículas que han sido usadas para modificar las propiedades de los polímeros corresponden a nanoesferas de SiO₂ y se ha reportado que este tipo de partículas cambia las propiedades de barrera, mecánicas y térmicas de una gran variedad de polímeros. [2] Existen varios métodos para la síntesis de nanoesferas de sílice, sin embargo el método de sol-gel tiene la ventaja de usar condiciones de reacción suaves (baja presión y temperatura) y además permite sintetizar nanoesferas con una distribución de tamaños monomodal y también se puede variar el diámetro de las esferas cambiando las condiciones de reacción tales como pH, temperatura, razón alcoxido/agua; y también mediante la adición de detergentes.

Debido a que el polipropileno y la poliamida-6 son un tipo de polímeros que se utilizan ampliamente en la industria del embalaje, estudiar la modificación de sus propiedades de barrera es de gran interés. Existen varios estudios relacionados con la permeabilidad de PP y PA, pero la mayoría de estos se encuentran enfocados en nanocompositos preparados usando arcillas como carga. El Efecto de la adición de nanoesferas de sílice a estos polímeros no ha recibido mucha atención y menos aún el efecto del diámetro de las nanoesferas. Por lo tanto, en este trabajo se estudia el efecto de las nanoesferas de SiO₂, de diferente tamaño, en las propiedades de barrera de polipropileno y poliamida-6. Además, se evaluaron las propiedades térmicas y mecánicas de los nanocompositos

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Síntesis de nanoesferas: Las nanoesferas de SiO₂ se sintetizaron usando el método de sol-gel.[3] Las nanoesferas tienen diámetros que varían en el rango de 12 a 150 nm. La variación del tamaño de las esferas se realizó cambiando la concentración de octadecilamina (ODA) en la síntesis.[4]

Preparación de los nanocompositos: Los nanocompositos poliméricos preparados con las nanoesferas de SiO₂ se prepararon utilizando el método de mezclado en estado fundido en un mezclador Brabender convencional. Para los nanocompositos de polipropileno se utilizó polipropileno injertado con anhídrido maléico (PP-g-AM) como compatibilizante.

Análisis térmico: El análisis térmico de las muestras fue realizado en un equipo TA instruments Differential Scanning Calorimeter modelo 2920 a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Ensayos de propiedades mecánicas: Las propiedades mecánicas fueron medidas usando un dinamómetro HP D500 a una velocidad de 50 mm/min a 23 °C.

Propiedades de barrera: La permeabilidad a O₂ y N₂ fue evaluada usando una celda de permeación empleando el método de tiempo de retardo para evaluar la permeabilidad. La velocidad de transmisión de vapor de agua (VTVA) se determinó usando el método de *dry cup*.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Propiedades mecánicas

Se evaluaron las propiedades mecánicas de los nanocompositos preparados con ambos polímeros. Se observó un incremento de 15% en el módulo de Young para los nanocompositos de PP en comparación con el polímero puro y una disminución de 24 % en la elongación a la rotura. En el caso de los nanocompositos de PA se obtuvo sólo un incremento de 6 % en el módulo y una disminución de 67% en la elongación a la rotura. El incremento en el módulo de Young no se correlaciona con el diámetro de las esferas. El bajo aumento de módulo observado es esperado debido a que las esferas tienen una baja razón de aspecto y por lo tanto no producen cambios significativos en esta propiedad. La disminución a la elongación a la rotura es típica de nanocompositos preparados por el método de mezclado en estado fundido.

Propiedades térmicas

El análisis de las propiedades térmicas (temperatura de fusión, de cristalización y grado de cristalinidad) muestra que en los nanocompositos de PP no hay cambios significativos. Sin embargo, en las muestras preparadas con PA se observa que hay una disminución de alrededor de

24% en el grado de cristalinidad en todas las muestras sin una tendencia particular. Esta disminución de cristalinidad se debe a que las nanoesferas interrumpen el empaquetamiento de las cadenas de la poliamida-6. La temperatura de fusión y cristalización no presentan cambios significativos.

Permeabilidad a O₂ y N₂

Polipropileno

La permeabilidad a oxígeno y nitrógeno de casi todas las muestras de nanocompositos de PP aumenta y este aumento está directamente relacionado con el diámetro de las esferas (Tabla 1). Se ha reportado que la adición de nanoesferas de sílice con diámetros de 10-20 nm genera un decrecimiento en la permeabilidad a gases debido al mecanismo de camino tortuoso. [4] En efecto, la adición de nanoesferas de 12 nm de diámetro a la matriz de polipropileno disminuye la permeabilidad como se puede observar en la Tabla 1. Al aumentar el diámetro de las esferas adicionadas la permeabilidad aumenta. Este comportamiento se debe a que la adición de esferas en matrices poliméricas, lleva a la formación de cavidades y esto genera volumen libre por donde los gases pueden viajar más libremente y las esferas de mayor tamaño producen mayores cavidades y eso lleva a mayores valores de permeabilidad. [5] La diferencia en el comportamiento de permeabilidad se debe a la calidad de la dispersión de las esferas en la matriz, la que fue evaluada por TEM. Las esferas más pequeñas forman aglomerados más grandes, por lo que no actúan como partículas individuales sino que lo hacen como una gran barrera para la permeabilidad vía el mecanismo de camino tortuoso. Se encontró por TEM que las esferas de mayor tamaño (30-150 nm) están más dispersas en el PP y, por lo tanto deberían actuar como barrera a los gases. Sin embargo, la adición de esferas de 30 nm de diámetro y de mayor tamaño aumentan la permeabilidad. Esto sugiere que la formación de cavidades alrededor de las esferas solapa su efecto de barrera.

Poliamida-6

La incorporación de las nanoesferas en la matriz de PA también genera un aumento de la permeabilidad a O₂ y N₂. Sin embargo en este caso, el aumento está inversamente correlacionado con el diámetro de las esferas, excepto para las esferas de 12 nm (Tabla 1). Este comportamiento no queda bien explicado si sólo se considera el tamaño de la esfera. Se pensó que las esferas de mayor tamaño provocan el mayor aumento de volumen libre como en el caso del PP. Sin embargo, si se calcula el número de esferas usadas en la preparación de los nanocompositos, se obtienen una correlación directa entre la permeabilidad y número de esferas (Figura 1). Mientras mayor es el número de esferas mayor es la interrupción en el ordenamiento de las cadenas poliméricas y por lo tanto mayor es la permeabilidad. Las esferas de 12 nm de diámetro se comportan diferente a que generan aglomerados más pequeños en la matriz de PA (evaluado por TEM) y con ello hay menor interrupción en el empaquetamiento de las cadenas.

La gran diferencia de polaridad que presentan estas matrices, explica su comportamiento opuesto, pues la interacción con las esferas, altamente polares, lleva a una distribución distinta en cada matriz. Así, en PP las esferas más grandes generan más volumen libre y por lo tanto, mayor aumento en permeabilidad, pero en la PA se tiene que el mayor número de esferas por volumen de SiO₂ es lo que lleva al mayor incremento de permeabilidad, pues generan más interrupciones en el arreglo de las cadenas rompiendo los enlaces entre ellas y así, aumenta en mayor grado el volumen libre en la PA, contrario al PP, donde no hay fuertes interacciones entre sus cadenas.

Tabla 1: Permeabilidad al O₂ y N₂ de los nanocompositos

Diámetro o esferas (nm)	PA		PP	
	PO ₂ (Barrer)	PN ₂ (Barrer)	PO ₂ (Barrer)	PN ₂ (Barrer)
–	0.64	0.60	1.13	0.58
12	9.80	7.00	0.99	0.55
30	38.5	30.3	1.21	0.62
36	31.4	25.8	1.29	0.62
44	25.9	19.7	1.31	0.63
70	20.0	15.9	1.37	0.64
150	9.70	9.10	1.42	0.65

P: Permeabilidad; contenido esferas: 3 wt% (PA) y 1 wt% (PP)

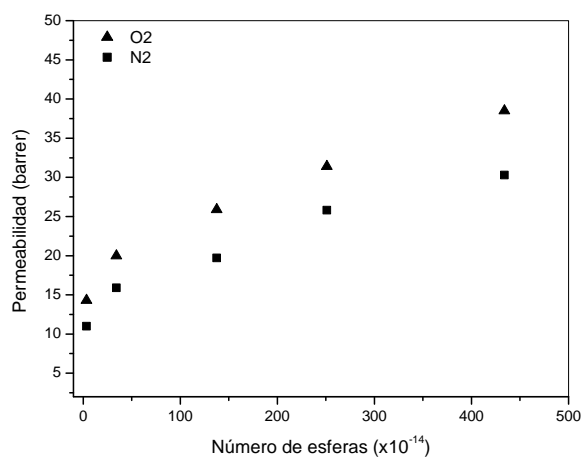


Figura 1. Número de esferas v/s permeabilidad

Velocidad de transmisión de vapor de agua (VTVA)

La incorporación de esferas de diferente diámetro en PP genera un aumento de la VTVA. Este aumento está inversamente relacionado con el diámetro de las esferas (Tabla 2) y se relaciona con el área superficial por unidad de volumen, lo que sugiere que el vapor de agua se adsorbe en la superficie de las esferas. Por lo tanto, las esferas están aumentando la solubilidad del agua en la matriz. [5] En el caso de los nanocompositos de PA el aumento se debe principalmente al aumento de volumen libre en el polímero.

Tabla 2: VTVA de los nanocompositos poliméricos

Diámetro esferas (nm)	VTVA (g/m ² x día)	
	PA	PP
–	9.0	1.25
12	10.7	0.76
30	29.4	2.27
36	22.1	2.11
44	21.2	1.93
70	19.1	1.41
150	18.9	1.25

Contenido de esferas: 3 wt%; (PA) y 1 wt% (PP)

4. CONCLUSIONES

- La adición de nanoesferas a PP y PA aumenta el módulo de Young y disminuye la elongación a la rotura.
- En los nanocompositos de PP, las esferas aumentan la permeabilidad a O₂ y N₂ y este aumento está correlacionado con el diámetro de las esferas. En el caso de la PA el aumento está relacionado con el número de esferas en vez del diámetro de las esferas.
- La adición de esferas a PP y PA aumenta la VTVA en relación opuesta al diámetro de las esferas.

5. REFERENCIAS

1. M.M. Hasan; Y. Zhou; H. Mahfuz and S. Jeelani. *Mat. Sci. Eng A*, Vol.429 (2006), p.181
2. N. Bikiaris; *et al. J. Appl. Poly. Sci*, Vol. 100 (2006). p. 2684
3. L.L. Hench and J.K. West, *Chemical Reviews*, Vol. 90 (2002),p.33.
4. V. Alexandros; B. Dimitrios and P. Eleni *Macromol. React. Eng*, Vol.1(2007),p.488.
5. V.N. Dougnac; R. Alamillo; B.C. Peoples and R. Quijada, “Effect of Particle Diameter on the Permeability of Polypropylene/SiO₂ Nanocomposites”; *Polymer*, Vol.51 (2010), p.2918-2926.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Proyecto Fondecyt 1100058.