

MODIFICACIÓN QUÍMICA DE PARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO (TiO₂) VIA SILANIZACIÓN PARA MEJORAR LAS PROPIEDADES TERMO-MECÁNICAS DEL POLIPROPILENO ISOTÁCTICO

Balderas Rocha Brandon Aramis (1), Javier Vallejo Montesinos (2).

1 [licenciatura en Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato] | [Brandon_aramis@hotmail.com]

2 [Departamento de química, División de ciencias Naturales y exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | [javierxjr15@gmail.com]

Resumen

En este trabajo se estudió la cristalización no isotérmica del polipropileno isotáctico influenciado por Titania modificada químicamente con distintos alcoxisilanos a dos concentraciones diferentes. Se crearon compositos por medio de extrusión del polipropileno isotáctico y la cinética de cristalización fue estudiada por medio de un análisis termogravimétrico en un calorímetro diferencial de barrido. La modificación de las partículas de TiO₂ con los alcóxidos probó ser un factor importante modificando la cinética de cristalización del polipropileno Isotáctico disminuyendo la energía necesaria para esta y reduciendo el intervalo de temperatura y tiempo en el cual se efectuó observado por la disminución en la intensidad y amplitud de los picos con respecto a investigaciones realizadas anteriormente [1]. Además, se observa una tendencia a formar únicamente cristales alfa, caso contrario a otros estudios con titanias modificadas de manera distinta

Abstract

In this work the non-isothermal crystallization of isotactic polypropylene influenced by chemically modified Titania with different alkoxy silanes was studied at two different concentrations. Composites were created by extrusion of the isotactic polypropylene and the crystallization kinetics were studied by means of a thermogravimetric analysis in a differential scanning calorimeter. The modification of the TiO₂ particles with the alkoxides proved to be an important factor via the modification the crystallization kinetics of the Isotactic polypropylene by reducing the energy required for it and reducing the temperature and time interval in which it was effected, this was observed by the decrease in the intensity and Amplitude of the peaks with respect to previous investigations [1]. In addition, a tendency to form only alpha crystals is observed, contrary to other studies with titanias modified in a different way.

Palabras Clave

Dióxido de titanio, cristalización de polímeros, polipropileno, compositos de polímeros, polímeros de silicio.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, en la industria se utilizan ampliamente los polímeros para distintos usos, dentro de éstos, el polipropileno es uno de los termoplásticos más ampliamente utilizados debido a que es ligero, presenta alta resistencia mecánica y se procesa de manera fácil y barata, además de ser reciclable y reprocesable en múltiples ocasiones.

El polipropileno isotáctico (ipp) es la forma comercial más común para el polipropileno. Sin embargo, el ipp tiene inconvenientes cuando se utiliza como un material de ingeniería debido a que se opera una baja temperatura de servicio y a que presenta sensibilidad al calor, la luz y a la oxidación, de manera que el ipp es fácilmente degradable por temperaturas elevadas o debido a la luz del sol [12]. Estas desventajas pueden ser atribuidas a la cristalización en α del polipropileno.

El ipp puede cristalizar en diferentes fases cristalinas dependiendo de su estructura estereoquímica, el peso molecular, la temperatura de cristalización, la presión aplicada durante el proceso de cristalización o debido también al uso de distintos aditivos [2-11]. Dentro de todos los posibles arreglos cristalinos, las principales fases cristalinas se conocen como α -, β -, γ - y forma esméctica o mesomórfica [3-11]. De estas fases, la forma α es la forma principal y mayoritaria obtenida en condiciones de procesamiento normales [3-7], sin embargo, la fase β es tal vez la fase más interesante para algunas aplicaciones debido a sus propiedades particulares de dureza y resistencia de impacto [3-7,9-11].

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Polipropileno isotáctico (índice de flujo de fusión (MFI) = 35 g / 10 min A 230 °C y 2,16 kg, ASTM D 1238) y 3-aminopropil trimetoxi-silano (98% de pureza) fueron proporcionados por Sigma-Aldrich. Las titanias R104 y Degusa P25 tipo comercial

(rutilo, tamaño de partícula 104 y 25nm respectivamente) fueron obtenidos de Dupont.

Modificación de la Titania

Se procedió a mezclar 2 gramos de la Titania seleccionada con 20 ml de etanol y posteriormente se dejó zonificando durante 2 horas, posteriormente se le agregaron 4 ml del alcóxido (3-aminopropil trimetoxi-silano) y se dejó 2 horas la mezcla resultante en agitación, finalmente se dejó secar con calentamiento tenue (aprox 30°C) en una parrilla de calentamiento.

Extrusión del composito

Se mezclaron en un vaso de precipitados 30g de polipropileno isotáctico y distintos porcentajes en masa (1% y 0.5% para R104-modificada y 0.5% para P25 modificada) y se extruyeron e hilaron a 210°C en un extrusor de doble husillo calentado previamente purgado con polipropileno puro y calentado por 40 minutos. La cristalización no isotérmica se llevó a cabo en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) en un TA instruments modelo Q2000 en una atmósfera de nitrógeno seco. Cerca de 7 mg de cada muestra fueron sometidos a un calentamiento gradual a 5°C por minuto hasta 220 °C donde se mantuvieron por 10 minutos para borrar los rastros de memoria mecánica y térmica, y posteriormente enfriadas súbitamente hasta 130°C permitiendo su cristalización para finalmente volver a alcanzar la temperatura de 220°C.

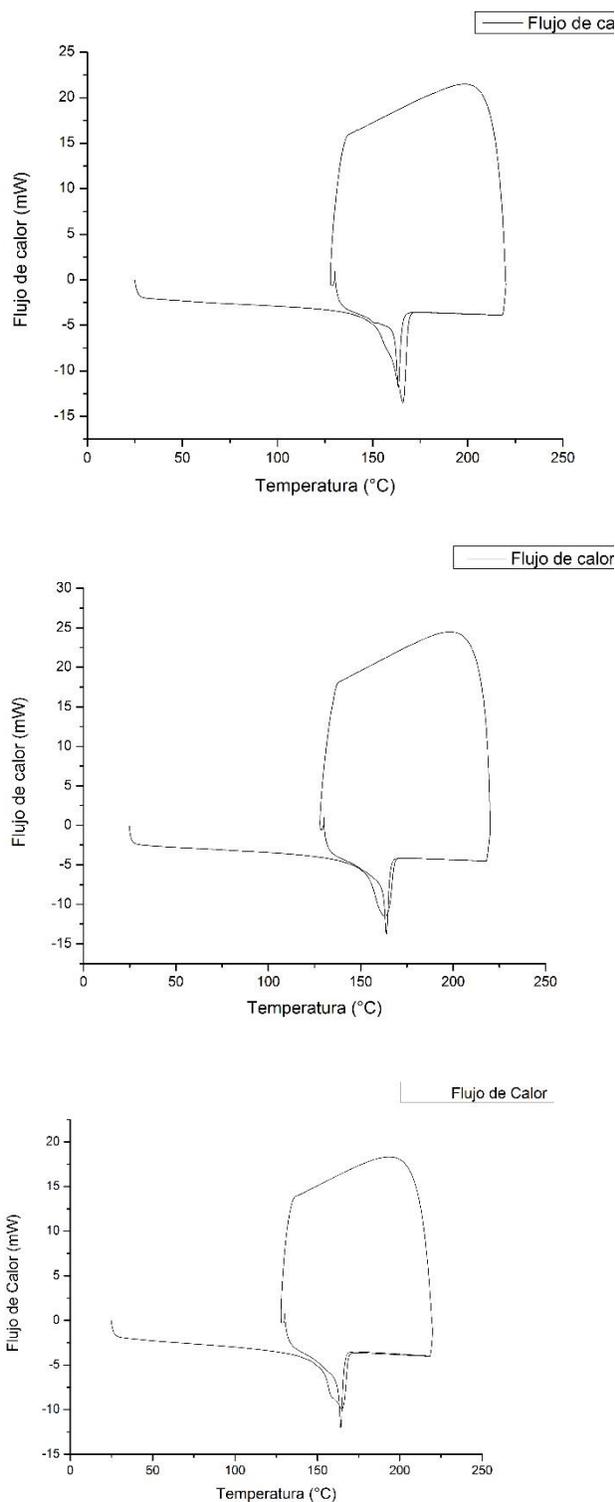


FIGURA 1: Termogramas obtenidos en el DSC en orden: R104 al 1%, R104 al 0.5%, P25 al 0.5%

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La cristalización no isotérmica del compuesto creado de ipp y Titania funcionalizada con 3-aminopropil trimetoxi-silano fue analizada a partir del comportamiento térmico de 3 compositos distintos: (1) Polipropileno con Titania R104 funcionalizada con 3-aminopropil trimetoxi-silano a l 1%, (2) Polipropileno con Titania R104 funcionalizada con 3-aminopropil trimetoxi-silano al 0.5% y (3) Polipropileno con Titania P25 funcionalizada con 3-aminopropil trimetoxi-silano al 0.5% como se observa en la figura 1.

De las endotermas iniciales se puede apreciar la presencia de más de un tipo de núcleos dada la anchura de las mismas, sin embargo, después del calentamiento y recristalización se observa una clara disminución de ella, lo que representa una selectividad para la formación de cristales de un tipo, en este caso cristales del tipo alfa.

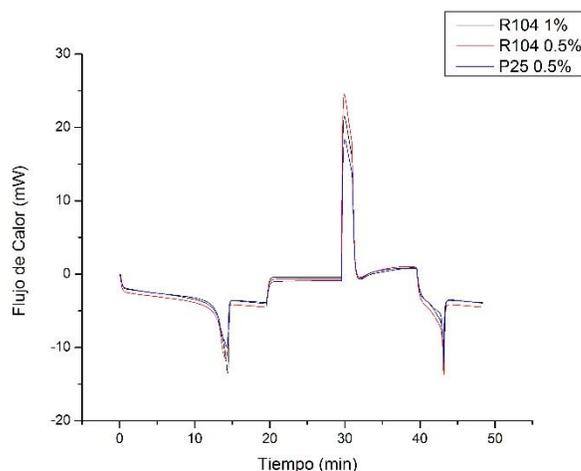


FIGURA 2: comparación del comportamiento calorífico con el tiempo de los tres compositos analizados.

Esto también puede ser observado más claramente la figura 2, donde se grafica el flujo de calor con respecto al tiempo y se comparan los tres compositos.

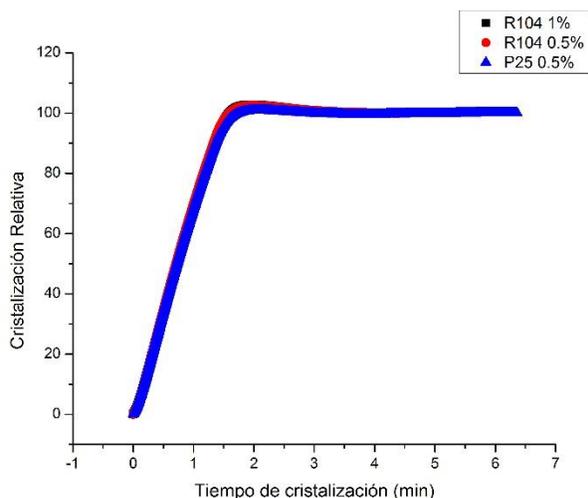


FIGURA 3: Tiempos de cristalización no isotérmica relativa de los tres compositos analizados.

A partir de estos mismos datos se obtuvieron los comportamientos y tiempos de cristalización relativa observable en la figura 3. El proceso de cristalización abarca las exotermas entre los tiempos de 28 y 32 minutos de la figura 2, cuyos porcentajes de área bajo la curva representan el porcentaje de cristalización, donde se puede apreciar una ligera disminución del tiempo de cristalización con el aumento en porcentaje de Titania.

CONCLUSIONES

Contrario a lo que se esperaba la Titania modificada con 3-aminopropil trimetoxi-silano es un nucleante alfa altamente selectivo, sin embargo, la comparación en el termograma de la figura 2 nos muestra una disminución importante en la energía necesaria para la cristalización, primero con el aumento de la concentración de Titania en el composito y segundo con la disminución del tamaño de partícula de la Titania. Es necesaria la realización de nuevas pruebas con distintos porcentajes de Titania en los compositos, además de con otros alcóxidos para caracterizar mejor el comportamiento de éstos y su influencia en la y selectividad de cristalización del polipropileno isotáctico.

AGRADECIMIENTOS

Se desea agradecer al Dr. Ramón Antonio Zárraga Nuñez por la facilitación del equipo de DSC, al Dr. José Amir González Calderón, AL Dr Mario Ávila Rodríguez y a la Universidad de Guanajuato por su apoyo.

REFERENCIAS

- [1] Gonzalez-Calderon, J. A., Vallejo-Montesinos, J., Almendarez-Camarillo, A., Montiel, R., & Pérez, E. (2016). Non-isothermal crystallization analysis of isotactic polypropylene filled with titanium dioxide particles modified by a dicarboxylic acid. *Thermochimica Acta*, 631, 8-17.
- [2] Dai, X., Zhang, Z., Wang, C., Ding, Q., Jiang, J., Mai, K. (2013) A novel montmorillonite with β -nucleating surface for enhancing β -crystallization of isotactic polypropylene. *Compos Part A* 49:1-8.
- [3] Zishou Zhang, Chunguang Wang, Zhang Junping And Kancheng Mai (2012) β -nucleation of pimelic acid supported on metal oxides in isotactic polypropylene. *Polym int* 61: 818-824.
- [4] Juan Jiang, Gu Li, Nanshu Tan, Qian Ding, Kancheng Mai (2012) Crystallization and melting behavior of isotactic polypropylene composites filled by zeolite supported β -nucleator. *Thermochimica acta* 546: 127- 133.
- [5] Qian Ding, Zishou Zhang, Chunguang Wang, Juan Jiang, Gu Li, Kancheng Mai (2012) Crystallization behavior and melting characteristics of wollastonite filled β -isotactic polypropylene composites. *Thermochimica acta* 536: 47- 54.
- [6] Shi-Wei Wang, Wei Yang, Rui-Ying Bao, Ben Wang, Bang-Hu Xie, Ming-Bo Yang (2010) The enhanced nucleating ability of carbon nanotube-supported β -nucleating agent in isotactic polypropylene. *Colloid polym sci* 288:681-688.
- [7] D. Bikiaris, A. Vassiliou, K. Chrissafis, K.M. Paraskevopoulos, A. Jannakoudakis, A. Docoslis (2008) Effect of acid treated multi-walled carbon nanotubes on the mechanical, permeability, thermal properties and thermo-oxidative stability of isotactic polypropylene. *Polymer degradation and stability* 93:952-967.
- [8] Xiaojun Li, Keliang Hu, Mingrong Ji, Yunlan Huang, Guien Zhou (2002) Calcium dicarboxylates nucleation of β polypropylene. *Journal of applied polymer science* 86: 633-638.
- [9] Li JX, Cheung WL (1997) Pimelic acid-based nucleating agents for hexagonal crystalline polypropylene. *J Vinyl Addit Technol* 3:151-156. doi: 10.1002/vnl.10182

[10] J.X. Li, W.L. Cheung (1999) Conversion of growth and recrystallisation of β -phase in doped iPP. *Polymer* 40: 2085–2088.

[11] Zishou Zhang, Chunguang Wang, Yuezhong Meng, Kancheng Mai (2012) Synergistic effects of toughening of nano-CaCO and toughness of β -polypropylene. *Compos Part A* 43:189–197.

[12] S.K. Esthappan, S.K. Kuttappan, R. Joseph, Effect of titanium dioxide on the thermal ageing of polypropylene, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 615–620, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.01.006>.