INFLUENCIA DE LAS NANOCARGAS EN LAS PROPIEDADES TERMOMECÁNICAS DE ESPUMAS POLIMÉRICAS

M. Antunes, G. Gedler, V. Realinho, J.I. Velasco*

Centro Catalán del Plástico. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica.
Universitat Politècnica de Catalunya. Colom 114, 08222 Terrassa (Barcelona) España.
*E-mail: jose.ignacio.velasco@upc.edu

RESUMEN

Se presenta la influencia de nanopartículas y nanofibras sobre las propiedades termomecánicas de espumas poliméricas. A una formulación base polipropileno especial para espumación se le incorporaron nanocargas (silicatos laminares) y nanofibras de carbono al objeto de aportar a los materiales celulares resultantes características de multifuncionalidad (rigidez, retardancia a la llama y conductividad). En el presente trabajo se analizan los efectos que introducen las partículas incorporadas sobre las características termomecánicas de las espumas, a través de análisis térmico mecánico dinámico (DMTA), en relación con la composición de las espumas, con su densidad relativa y con su estructura celular. Los resultados han demostrado que la influencia de las nanopartículas y nanofibras añadidas al polímero base de la espuma alcanza, no sólo a su cristalinidad, temperaturas de transición características o propiedades mecánicas, sino también a la generación de estructuras celulares más finas y homogéneas que las de sus homónimos de referencia sin partículas.

ABSTRACT

The influence of nanoparticles and nanofibres on the thermal-mechanical properties of polymeric foams is presented. A special formulation for foaming application, based on polypropylene, was used as base material. Layered silicate nanoparticles and carbon nanofibres were added in some of the formulations to produce multifunctional foams with improved stiffness, flame retardancy and conductivity. In the present paper, the effects induced by the nanoparticles and nanofibres on the themal-mechanical properties of the produced foams are studied through dynamic mechanic thermal analysis (DMTA) related to the foam composition, relative density and cellular structure. The results showed that the influence of the nanoparticles and nanofibres reach not only to the polymer crystallinity, transition temperatures and mechanical properties, but also to the generation of finer and more homogeneous cellular structures in the foams than their homologous with no particles.

PALABRAS CLAVE: Espumas, nanopartículas, nanofibras.

1. INTRODUCCIÓN

A pesar del creciente interés que existe en la actualidad por el desarrollo de nuevos materiales ligeros, y en particular sobre nuevas espumas poliméricas multifuncionales, todavía se observa escasa información sobre sus métodos de preparación, características estructurales y propiedades termomecánicas principalmente. Un claro ejemplo de interés son las espumas rígidas de base polipropileno, pensadas para aplicaciones estructurales, con densidades relativas típicas superiores a 0.1, las cuales pueden proporcionar una amplia gama de propiedades si se regula cuidadosamente su composición, la expansión del material y su estructura celular [1-3].

Algunas de las ventajas de las espumas poliméricas sólo empiezan a ser relevantes a altas densidades de espuma ($\rho > 100$ kg/m^3). Las espumas poliméricas se pueden producir mediante cuatro procesos: a) extrusión directa, donde la espuma se obtiene directamente por descompresión súbita a la salida de una extrusora [4-5]; b) moldeo por inyección, donde la expansión se consigue en el interior de un molde cerrado; c) moldeo por compresión en dos etapas, donde el material se espuma tras una primera etapa de aplicación simultánea de calor y presión y una segunda de expansión por liberación de la presión [6]; y d) espumación por lotes, donde el material que contiene un espumante físico previamente disuelto, es espumado bien por calentamiento por encima de la temperatura de transición vítrea de la mezcla de gas y polímero o por descompresión súbita [7-9].

Debido a su versatilidad, el moldeo por compresión en dos etapas ha sido la técnica empleada en la presente investigación para la preparación de espumas de PP de densidad media. Es una técnica que permite fácilmente

controlar la expansión de la espuma variando la cantidad del agente espumante químico y los parámetros de procesado y, por tanto, resulta idónea para analizar la influencia de incorporar cargas y refuerzos sobre el comportamiento de espumación, la estructura celular y las propiedades finales de la espuma, así como el efecto de la espumación sobre la distribución de las partículas y dispersión [3-10]. Mediante este proceso se obtienen espumas con una distribución celular anisotrópica, con células más pequeñas cerca de la superficie, pero con espesores relativamente elevados, que pueden alcanzar los 10 cm con tamaños de celda normalmente en la escala micrométrica [5].

Recientemente, las espumas poliméricas reforzadas a nivel micro o nanométrico están recibiendo una creciente atención a nivel científico e industrial [12]. Se ha demostrado que pequeñas cantidades de partículas de elevada superficie específica, adecuadamente distribuidas, pueden actuar como sitios de nucleación celular durante el proceso de espumación. En particular, con arcillas nanométricas, se ha encontrado que la densidad celular aumenta linealmente con la concentración para valores bajos [13-14]. Además, se obtiene una más alta densidad celular cuanto mayor es el grado de exfoliación de la arcilla, debido a una nucleación más eficiente [13,15]. Simultáneamente, la presencia de dichas nanopartículas puede resultar en un incremento de la resistencia en fundido del polímero, favoreciendo la formación de estructuras celulares más finas [16]. El delgado espesor de estas nanopartículas laminares resulta adecuado para el refuerzo micromecánico de las espumas poliméricas al poderse confinar en las delgadas paredes de las celdas. Esta particular morfología también puede contribuir a aportar cierto efecto de barrera frente a gases y mejorar la estabilidad dimensional de las espumas [12]. Finalmente, las propiedades mecánicas específicas de estas espumas también pueden verse incrementadas con la incorporación de las partículas reforzantes.

Con las ideas previas en mente, en el presente trabajo se han preparado y caracterizado espumas rígidas de media densidad con estructura de celda cerrada, basadas en PP reforzado con nanopartículas de silicato [3,17] y con nanofibras de carbono [18-20], a fin de estudiar la influencia de dichas nanocargas en las propiedades termomecánicas de las espumas.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Preparación de los nanocompuestos.

Una formulación a base de PP especial para espumación se preparó mediante un proceso de mezclado en fundido usando una extrusora de doble husillo (Collin Kneter 25X36D, L/D = 36), conteniendo 50 phr de un PP de alta resistencia en fundido (PP-HMS), 50 phr de un PP lineal, ácido esteárico (0.2 phr), talco (1.0 phr) y diferentes cantidades del espumante químico, azodicarbonamida, con el propósito de obtener diferentes grados de expansión. Se empleó una temperatura de extrusión constante de 165 ° C y 160 rpm como velocidad de giro de los husillos.

El PP-HMS utilizado fue un PP ramificado de densidad 0.902 $g.cm^{-3}$ e índice de fluidez (MFI) 2.1 g/10 min a 230 ° C y 2.16 kg. El PP lineal es un grado de extrusión de densidad 0.905 $g.cm^{-3}$ y MFI 5.8 g/10 min (230 ° C y 2.16 kg). La azodicarbonamida empleada, Porofor ADC/M-C1, tenía un grado de pureza del 99.1%, densidad 1.65 $g.cm^{-3}$ y un tamaño de partícula promedio de 3.9 ± 0.6 μm.

Como fuente de silicatos laminares de espesor nanométrico se seleccionó un masterbatch comercial de 75% en peso de PP y 25% de una montmorillonita organofílica, modificada con el catión octadecil amonio (Nanomer C32P). A partir de dicho concentrado, se preparó un material con concentración final de 5.0 phr de la montmorillonita modificada (PP-MMT).

Por otra parte, empleando un proceso de extrusión similar, se prepararon compuestos de PP con tres concentraciones de nanofibras de carbono (PP-CNF): 5, 10 y 20% en peso de nanofibras. Las nanofibras de carbono utilizadas presentan un diámetro típico de 20-80 nm, 30 μm de longitud promedio y una densidad de 1.97 $g.cm^{-3}$. Su superficie específica es de 150-200 $m^2.g^{-1}$ y su resistividad eléctrica es de 10^{-3} ohm.m.

2.2. Espumación.

Con los materiales compuestos preparados en forma de granza se moldearon, en una primera etapa, discos sólidos de dimensiones 3.5 mm de espesor y 74 mm de diámetro, mediante moldeo por compresión en una prensa de platos calientes IQAP PL-15. En una segunda etapa, se aplicó presión (40 bar) y temperatura (195 °C) sobre los discos para provocar la descomposición del agente espumante y disolución del gas en el polímero durante un periodo típico de 15 min, tras lo cual se aplicó una descompresión súbita que provocó la formación de la espuma, la cual se dejó enfriar en aire hasta temperatura ambiente.

2.3. Ensayos de caracterización.

Se midió la densidad de los sólidos y las espumas de acuerdo con un procedimiento estándar (ISO 845). La estructura celular de las espumas fue analizada a partir de imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido (usando un microscopio JEOL JSM-5610) de muestras fracturadas a baja temperatura y recubiertas con una película de oro para hacerlas conductoras. Usando el método de las intersecciones [21] se determinaron tanto el tamaño promedio de celda como la densidad celular (N_f). Se obtuvieron dos tamaños de celda mediante el procedimiento presentado en [10]: ϕ_{VD} (VD: dirección vertical), es decir, el tamaño promedio de celda en la dirección de liberación de la presión y ϕ_{WD} (tamaño promedio en anchura). La relación de

aspecto, AR (AR = ϕ_{VD}/ϕ_{WD}), se determinó usando una población representativa de celdas.

Se observó la morfología de fases en los nanocompuestos espumados mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), usando un microscopio HITACHI H-800. Para ello, se prepararon cortes con un espesor típico de 60 nm usando un ultramicrotomo E Ultracut de Reichert Jung.

Todos los materiales preparados (nanocompuestos sólidos y espumas) se caracterizaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) empleando un equipo Perkin Elmer, modelo Pyris 1 con muestras de alrededor de 8.0 mg. Se aplicó el siguiente programa: calentamiento de 30 a 200 °C a 10 ° C/min, mantenimiento isotérmico durante 1 min a 200 °C y enfriamiento a 10 ° C/min de 200 °C a 30 °C. Un segundo calentamiento se registró en las mismas condiciones que el primero para estudiar las características del material sin la influencia de las condiciones del procesado. Se determinó el porcentaje de cristalinidad (X_c) a partir de la siguiente expresión:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 w_p} \times 100 \qquad (1)$$

Donde w_p es la fracción en peso de PP, ΔH_m es la entalpía de fusión de la muestra, ΔH^0_m es la entalpía teórica del PP 100% cristalino (207.1 J.g^{-1} [22]).

Las características cristalinas de los materiales fueron analizadas a través de espectros de difracción de rayos X a ángulos altos (WAXS) obtenidos utilizando un difractómetro Bruker D8 con radiación de CuKα (λ = 0.154 nm) operando a 45 kV y 40 mA. Los análisis fueron realizados de 1 a 60° con un paso de 0.033° y un tiempo de paso de 0.06 s.

Para evaluar las características termo-mecánicas se empleó el análisis térmico mecánico dinámico (DTMA) en una configuración de flexión de tres puntos con 50 mm de span. Un equipo TA instrumentos Q800 fue empleado y calibrado de acuerdo con el procedimiento estándar. A partir de los registros se tabularon los valores de la temperatura de transición vítrea (T_g), módulo de almacenamiento (E') y factor de pérdidas (tanδ).

Para caracterizar la anisotropía, se analizaron muestras obtenidas en dirección paralela (P) y perpendicular (N) a la superficie del material. Las medidas se efectuaron en un intervalo de temperatura entre -20 y 150 °C a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min y 1 Hz de frecuencia, en modo de control de fuerza. A partir de una precarga de 0.01 N, se aplicó una carga estática de 2% y una carga dinámica de 0.02%. Las probetas empleadas se mecanizaron con una longitud nominal de 55.0 ± 0.1 mm, una anchura de 13.0 ± 0.1 mm y espesor de 3.0 ± 0.1 mm (sólidos) y 3.5 ± 0.1 mm (espumas). Se realizaron tres experimentos para cada material. Los valores reportados en el texto (T_g, E' y tanδ) corresponden al promedio de estos tres experimentos y en todos los casos la desviación estándar fue inferior al 5%.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de la estructura celular.

Los valores característicos de la estructura celular, así como las composiciones de las fases (gas, polímero y partículas) de las espumas se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados de la caracterización celular.

Ref	Dens. (kgm^{-3})	V_g (%)	V_{PP} (%)	V_p (%)	ϕ_{VD} (µm)	ϕ_{WD} (µm)	*AR*	N_f (10^4 ccm^{-3})
PP	346	62	38	-	194 ±7	175 ±1	1.1	4.71
	311	66	34	-	177 ±2	196 ±1	0.9	4.63
	268	71	29	-	241 ±9	266 ±12	0.9	3.52
	261	72	29	-	243 ±14	239 ±2	1.0	3.42
	236	75	25	-	456 ±5	479 ±10	1.0	1.30
	189	80	20	-	564 ±6	523 ±11	1.1	9.13
PP-MMT	256	72	28	0.3	146 ±3	160 ±7	0.9	9.01
	245	73	27	0.3	169 ±13	156 ±12	1.1	8.78
	240	74	26	0.3	190 ±12	164 ±15	1.2	6.56
	238	74	25	0.3	296 ±7	211 ±4	1.4	3.57
	220	76	24	0.3	218 ±6	204 ±8	1.1	4.19
	208	78	22	0.3	289 ±12	206 ±6	1.4	3.98
	176	81	19	0.2	410 ±12	293 ±12	1.4	1.97
PP-CNF	265	70	29	1	569 ±25	508 ±19	1.1	0.81
	270	69	29	2	462 ±28	394 ±22	1.2	1.35
	290	68	29	3	239 ±10	258 ±12	0.9	3.05

Como se esperaba, los tamaños promedio de celda aumentan con la fracción de gas (V_g) en ambas direcciones. Con la presencia de partículas los tamaños de celda de las espumas no crecen tanto con la fracción de gas como en el caso de las espumas de PP puro. Así por ejemplo, para V_g entre 70 y 80%, el tamaño promedio de las espumas con MMT oscila entre 150 y 300 µm, frente a tamaños de 250-500 µm para las espumas de PP puro. Asimismo, las partículas de MMT contribuyen a una estructura celular ligeramente más orientada en la dirección vertical (VD) de crecimiento (relación de aspecto, AR, creciente al disminuir la densidad). Dichos efectos serían consecuencia en el primer caso de una velocidad de nucleación mayor inducida por las partículas y en el segundo de una limitación de la deformación del polímero en la dirección horizontal de crecimiento (WD) por parte de

las partículas, las cuales se encuentran altamente orientadas de acuerdo a dicha dirección en las preformas sólidas.

En el caso de las espumas reforzadas con nanofibras de carbono (PP-CNF), los tamaños de celda disminuyen con la concentración del nanorefuerzo, no observándose un valor óptimo en el rango de concentraciones estudiado. No se observa en esta serie la inducción de orientación celular que se observa en el caso de las espumas con MMT. Para una misma relación de expansión ($V_g \approx 70\%$) se puede observar una notable reducción del tamaño promedio de celda desde 550 a 250 μm al incrementar de 10 a 20% en peso la concentración de nanofibras en el nanocompuesto (V_p de 1 a 2% en la espuma).

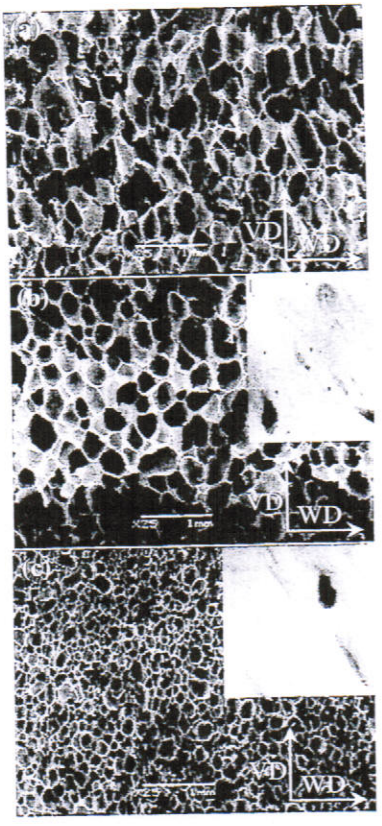

Figura 1. Micrografías SEM típicas (×25) de las espumas de PP (a), PP-20% CNF (b) y PP-MMT (c), con detalle por TEM de las nanopartículas.

En la figura 1 se presenta una micrografía SEM representativa de la estructura celular de cada una de la serie de espumas (PP, PP-MMT y PP-20% CNF), así como sendas imágenes obtenidas por TEM mostrando las nanopartículas de MMT y las nanofibras de carbono confinadas en las aristas de las celdas. De dichas imágenes se deduce un aceptable grado de dispersión de los nanorefuerzos en las espumas, apoyado por los resultados de WAXS que se muestran más adelante.

3.2. Efectos sobre la estructura cristalina.

El análisis por difracción de rayos X permitió observar la influencia de la espumación y de la incorporación de los nanorefuerzos en la cristalinidad del polipropileno. En la figura 2 se muestran los difractogramas típicos tanto de los nanocompuestos sólidos como de las espumas.

La relación entre la intensidad de los picos de difracción de los planos (040) y (110) del cristal α-PP se suele relacionar con la disposición del parámetro reticular b de la red cristalina monoclínica del polímero, de forma que valores más altos de esta relación corresponden a una mayor orientación preferencial del cristal con respecto a la dirección del espesor de la muestra [23]. Se observa que tanto la presencia de los nanorefuerzos como la espumación contribuyen a disminuir el valor de dicha relación de intensidades y en consecuencia a limitar la orientación preferencial del cristal de PP. En el caso particular del PP puro el valor de la relación pasa de 4 en el sólido a 1.5 en las espumas. Esta reducción se muestra más acusada en los nanocompuestos: de 1.4 a 0.9 y de 1.5 a 0.9, respectivamente para las espumas con MMT y para las espumas con CNF. Mientras que la espumación del PP puro no elimina totalmente la orientación cristalina preferencial del polímero, la espumación de los nanocompuestos sí parece eliminarla a la vista de los valores de la relación de intensidades próximos a la unidad.

Por lo que respecta a la cristalinidad del polímero, las diferencias en los valores de anchura a media altura (FWHM) entre los picos de difracción de los materiales sin y con nanorefuerzos indican una menor perfección cristalina en las espumas de PP puro que en el sólido de referencia (aumenta FWHM). Por el contrario, las nanopartículas parecen promover una mayor perfección cristalina, pues se obtienen valores más bajos de FWHM en las espumas de los nanocompuestos.

Finalmente, los espectros WAXS han permitido apoyar la observación de una mejor dispersión de las partículas de MMT en las espumas, a la vista de la señal de difracción del plano basal de MMT (001), que reduce significativamente su intensidad y se desplaza a menores ángulos de difracción con la espumación del material, indicando un incremento en la distancia interplanar d_{001} desde 2.99 nm a 4.01 nm. Sin embargo, el proceso de espumación no resulta suficiente como para promover una exfoliación total de las partículas de montmorillonita, ya que dicha señal de difracción no desaparece totalmente en la espuma. Como se ilustra en la Fig. 1c, el análisis por TEM reveló que la morfología típica de las espumas de PP-MMT en las aristas de las celdas consiste en agregados de unas pocas láminas de silicato. Se aprecia además una fracción de láminas individuales, así como agregados de mayor cantidad de láminas.

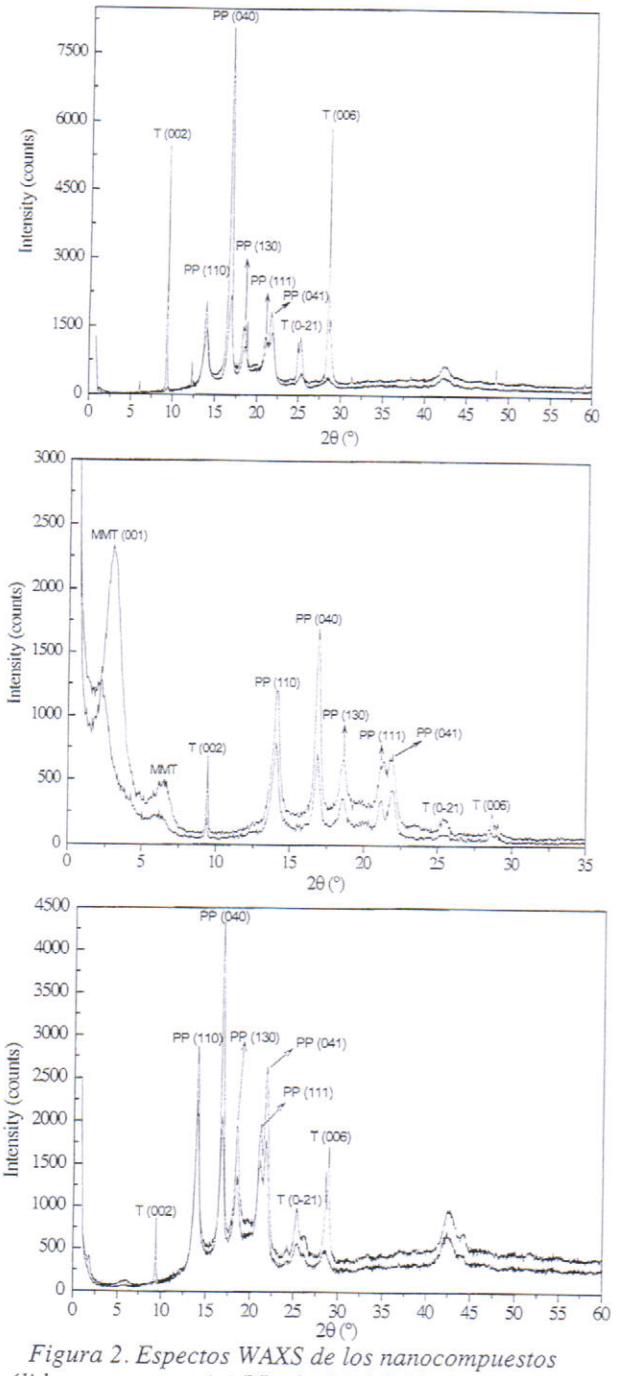

Figura 2. Espectos WAXS de los nanocompuestos sólidos y espumas: (a) PP, (b) PP-MMT y (c) PP-CNF.

3.3. Efectos sobre la cristalización del polímero.

Del análisis por calorimetría DSC llevado a cabo, se infiere que los nanocompuestos de PP-MMT presentan una mayor temperatura de cristalización y un mayor porcentaje de cristalinidad que el polímero sin partículas, lo que parece estar evidenciando que las nanopartículas presentes actúan como centros de nucleación cristalina para el polímero. Un efecto similar se pudo observar sobre la velocidad de nucleación del PP con la presencia de nanofibras de carbono, más marcado cuanto mayor concentración de nanofibras. La temperatura de cristalización del PP también se ve incrementada con la adición de nanofibras de carbono. En particular, los valores típicos fueron 130.2 °C y 126.7 °C respectivamente para el inicio (*onset*) y el máximo (*pico*) de la señal de cristalización del PP sin nanopartículas; 135.3 °C y 132.9 °C para el PP-MMT, y 135.6 °C y 131,8 °C para el material PP-20% CNF. En esta serie de nanocompuestos se pudo constatar una tendencia creciente entre la concentración de nanofibras y la temperatura del pico de cristalización, desde un valor de 126,7 °C para el PP puro, pasando por 128,8 °C para 5% de CNF, y 129.6 °C para 10% de CNF, hasta 131,8 °C para 20% de CNF.

El porcentaje de cristalinidad del polímero también resulta incrementado por la presencia de las nanopartículas, como una probable consecuencia de la más rápida cristalización desde el estado fundido inducida por las partículas. Así, los valores determinados a partir de las señales endotérmicas de fusión registradas en los termogramas, fueron de un 46.2% para el PP sin nanorefuerzos, hasta un 49.0% para PP-MMT, y del 46.5%, 48.9% y 49.6%, respectivamente para los nanocompuestos con 5, 10 y 20% de CNF. En la figura 3 se muestran comparativamente las señales de cristalización y de fusión del PP en sendos termogramas DSC para las muestras de espuma de PP puro y de nanocompuesto con 20% de CNF.

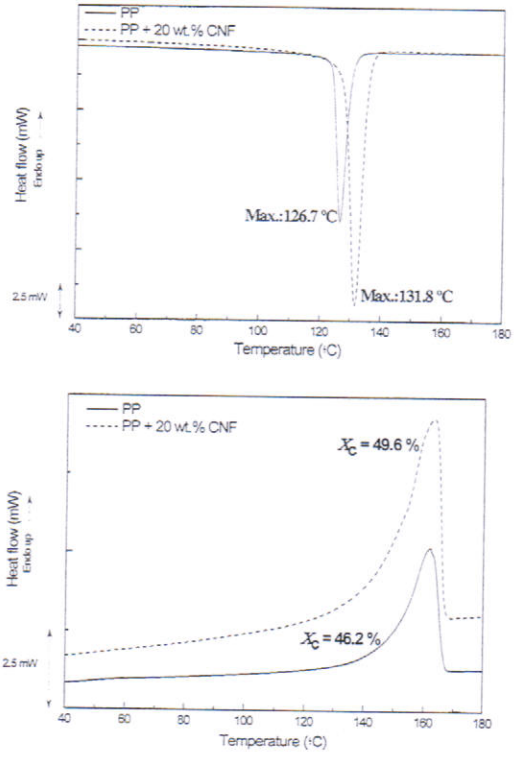

Figura 3. Curvas de calentamiento (a) y enfriamiento (b) de las espumas de PP puro y de PP-20% CNF obtenidas por DSC.

3.4. Efectos sobre el comportamiento térmico mecánico dinámico.

En la figura 4 se presentan algunas curvas típicas registradas por DMTA comparativamente para los nanocompuestos sólidos y respectivas espumas. El análisis de las espumas se llevó a cabo sobre probetas extraídas en orientación paralela (P) y perpendicular (N), con relaciones de expansión similares. A continuación se presentan y discuten los efectos debidos a las nanofibras de carbono y a las nanopartículas de MMT sobre las características del comportamiento viscoelástico de las espumas.

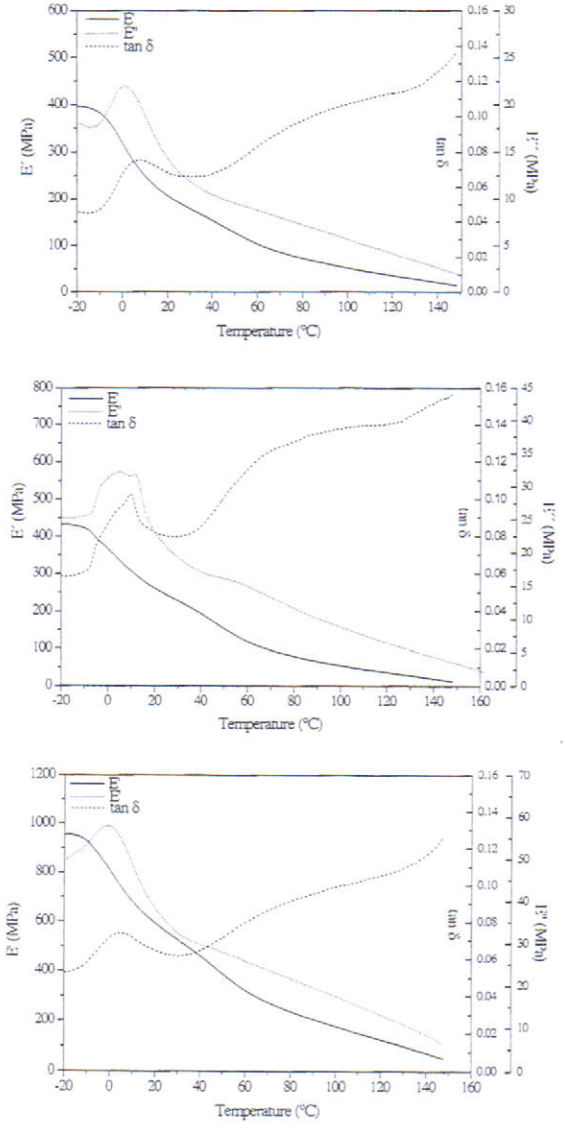

Figura 4. Curvas típicas de DMTA obtenidas para las espumas de PP (a), PP-MMT (b) y PP-20 % CNF (c) en configuración paralela.

Comenzando por la temperatura de transición vítrea (T_g), como se puede ver en los resultados numéricos presentados en la tabla 2, en el caso de los nanocompuestos con CNF el valor de la temperatura de transición vítrea (T_g) sufre un significativo incremento con la concentración de nanofibras añadidas, desde 5.2 °C para 5% de CNF hasta 7.5 °C para 20% CNF. Este incremento se interpreta como la consecuencia de un efecto general de restricción en la movilidad molecular del polímero como resultado de unas mayores interacciones con la concentración creciente de CNF, en combinación con la mayor proporción de fase cristalina presente. En comparación con los sólidos, sin embargo, los valores de la T_g de las espumas resultan en general disminuidos en todos los materiales analizados, lo que podría explicarse en base a un efecto adicional introducido por las estructuras celulares de las espumas sobre la movilidad molecular de la fase amorfa del polímero.

Como se espera de la elevada rigidez que introducen los nanorefuerzos, el módulo de almacenamiento (E') se ve incrementado proporcionalmente con la concentración de nanofibras de carbono. En el caso particular de las espumas, el módulo de almacenamiento sigue la misma tendencia creciente, si bien parece sufrir un menor incremento con el porcentaje de CNF. De igual forma, los valores del módulo de almacenamiento específicos (relativos a la densidad de las espumas) también aumentan proporcionalmente a la concentración de nanofibras añadidas (desde unos 700 MPa.cm3/g para espumas con 5% de CNF, hasta unos 1200 MPa.cm3/g para las del 20% de CNF), indicando la eficacia de las nanofibras en el refuerzo micromecánico de las espumas. Por otra parte, se comprueba la existencia de una alta desviación de resultados entre las dos configuraciones de probeta analizadas, como consecuencia de una diferente orientación de las celdas de las espumas y de los nanorefuerzos frente a las cargas de flexión aplicadas.

Tabla 2. Resultados obtenidos por DMTA para los sólidos y las espumas.

Ref.	Config.	T_g * (°C)	E' a 20 °C (MPa)	E'_{sp} a 20 °C (MPa cm^3 g^{-1})	S
PP	Sólido	5.4	1961	2114	-
	P	6.6	206	676	1.15
	N	4.7	180	589	
PP-MMT	Sólido	6.0	2010	2152	-
	P	5.6	261	840	1.02
	N	5.9	253	823	
PP-5% CNF	Sólido	5.2	1827	2006	-
	P	4.5	235	801	1.12
	N	2.5	210	714	
PP-10% CNF	Sólido	7.3	2300	2533	-
	P	6.9	231	807	0.73
	N	5.2	329	1101	
PP-20% CNF	Sólido	7.5	2733	2832	-
	P	4.5	543	1230	1.04
	N	4.3	474	1185	

*T_g – Temperatura de transición vítrea determinada a partir de tan δ.

También en el caso de las espumas con montmorillonita y densidad relativa similar a la de las espumas de PP puro los valores del módulo de almacenamiento, y particularmente los del módulo de almacenamiento específico, se incrementan debido a la rigidez propia de

dichas nanopartículas. Tal refuerzo resulta muy significativo, pues con una concentración de 5phr de MMT en la formulación del compuesto se llega a un 30% relativo de incremento de rigidez específica en las espumas.

Un parámetro (S), definido como el cociente entre el módulo de almacenamiento específico de la espuma en la dirección paralela dividido por el valor medido en la dirección perpendicular, nos ha servido para determinar un grado de anisotropía en las propiedades mecánicas de las espumas. Como puede verse por los valores presentados en la última columna de la tabla 2, salvo el valor anormalmente bajo que resulta en las espumas con 10% de CNF, la tendencia general que se observa es que las espumas con nanorefuerzos reducen ligeramente su anisotropía con relación a las espumas de referencia de PP puro y equivalente grado de expansión, pues el valor del parámetro S se ve reducido ligeramente. Debe recordarse que las diferencias de rigidez entre la configuración P y N sería consecuencia de las diferentes orientaciones de las celdas de la espuma y de los nanorefuerzos distribuidos en las paredes y aristas celulares en ambas configuraciones, por lo que evidentemente el criterio del parámetro S sólo resulta aplicable cuando se comparan espumas con un grado de expansión equivalente.

Finalmente, las espumas de nanocompuestos con MMT han mostrado, en términos generales, mayores factores de pérdidas viscosas (tan δ) que las espumas de PP sin nanopartículas. Las ligeras diferencias observadas pueden atribuirse a las diferencias microestructurales del polímero presente en las paredes y aristas celulares, pues tal y como se indicó anteriormente, las nanopartículas de silicato dispersas en el PP originan un mayor grado de cristalinidad y menor orientación preferencial en las espumas.

4. CONCLUSIONES

Se ha estudiado la influencia de la presencia de nanopartículas de montmorillonita y de nanofibras de carbono sobre la estructura y propiedades termomecánicas de espumas de polipropileno producidas mediante un proceso de espumación química por moldeo por compresión.

En relación con la estructura celular, la incorporación de nanopartículas a la formulación resultó en espumas con estructuras celulares más finas (y también más isotrópicas a igualdad de grado de expansión). El efecto se muestra más acusado con las partículas de montmorillonita que con las nanofibras de carbono. La causa reside en la inducción de una mayor velocidad de nucleación celular, junto al efecto indirecto de una mayor temperatura de cristalización y grado de cristalinidad inducido por las nanopartículas en el polímero, contribuyendo a facilitar la estabilización de la estructura celular de la espuma una vez formada. En el caso de las espumas reforzadas con nanofibras de carbono, se ha puesto de manifiesto cómo disminuye su tamaño promedio de celda con el incremento de la concentración de CNF de la formulación, no habiéndose observado, hasta donde se ha estudiado, un valor óptimo de concentración de CNF.

La presencia de las nanopartículas provoca, en términos generales, una reducción de la orientación preferencial de la fase cristalina típica del polipropileno, que normalmente se aprecia en las piezas y espumas moldeadas con PP. En las espumas de nanocompuestos, la orientación preferente del cristal (α-PP) con el parámetro reticular b de la celdilla monoclínica perpendicular a la superficie del molde, queda minimizada. Por otro lado, aunque los valores de FWHM del PP aumentan en las espumas con respecto al PP sólido, la incorporación de las nanopartículas y las nanofibras promovió el efecto contrario, relacionado con una mayor perfección cristalina inducida por las partículas.

El comportamiento viscoelástico analizado por DMTA mostraba que tanto las nanopartículas de MMT como las nanofibras de C ejercen una acción eficaz como refuerzo micromecánico para las espumas de PP, viéndose incrementado el módulo de almacenamiento específico, así como la T_g del polímero. Se ha podido también constatar que, para una misma relación de expansión en la espuma, la presencia de nanorefuerzos resulta en espumas más isotrópicas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación la financiación de los proyectos MAT-2011-26410 y MAT2010-15565.

REFERENCIAS

[1] M. Antunes, J.I. Velasco, V. Realinho, Polypropylene Foams: Production, Structure and Properties. In Advances in Materials Science Research. Vol 10. M.C. Wythers, Ed., Nova Science Pub (New York) 2011, pp. 123-154.

[2] M. Antunes, J.I. Velasco, E. Solórzano, M. A. Rodríguez-Pérez, Heat Transfer in Polyolefin Foams. In: Heat Transfer in Multi-Phase Materials. A. Öchsner and G.E. Murch Eds., Springer Verlag (Berlin) 2011, pp. 131-162.

[3] M. Antunes, J.I. Velasco, V. Realinho, E. Solórzano. Study of the Cellular Structure Heterogeneity and Anisotropy of Polypropylene and Polypropylene Nanocomposite Foams, Polym. Eng. Sci. 49 (2009) 2400-2413.

[4] N. Mills, Polymer foams handbook, engineering and biomechanics applications and design guide, 1st Edn. Elsevier, Oxford, 2007, pp. 46-47.

[5] D. Klempner, V. Sendijarevic. Polymeric foams and foam technology, 2nd edn. Hanser (Munich) 2004, pp. 275-288.

[6] R.R. Puri, K.T. Collington. The production of Cellular Crosslinked Polyolefins. 2. The Injection-Molding and Press Molding Techniques, Cell. Polym. 7 (1988) 219-231.

[7] UK Zotefoams. High Performance Polymers, (1999) Oct. 2.

[8] D. Eaves. Handbook of Polymer Foams, Rapra Technology Limited, Shawbury, UK, 2004, p. 189.

[9] M. Antunes, V. Realinho, J.I. Velasco. Study of the influence of the pressure drop on the foaming behaviour and dynamic-mechanical properties of CO2 dissolution microcellular polypropylene foams, J. Cell. Plas. 46 (2010) 551-571.

[10] J.I. Velasco, M. Antunes, O. Ayyad, J.M. López-Cuesta, P. Gaudon, C. Saiz-Arroyo, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja. Foaming behaviour and cellular structure of LDPE/hectorite nanocomposites, Polymer 48 (2007) 2098-2108.

[11] J.E. Martini, N.P. Suh, F.A. Waldman. U.S. Patent 4,473,665, 1984.

[12] L.J. Lee, C. Zeng, X. Cao, X. Han, J. Shen, G. Xu. Polymer nanocomposite foams, Comp. Sc. Tech. 65 (2005) 2344–2363.

[13] C. Zeng, X. Han, L. James Lee, K.W. Koelling, D.L. Tomasko. Polymer-clay nanocomposite foams prepared using carbon dioxide, Adv. Mater. 15 (2003) 1743-1747.

[14] Y. Di, S. Iannace, E. Di Maio, L. Nicolais. Poly(lactic acid)/organoclay nanocomposites: thermal, rheological properties and foam processing, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 43 (2005) 689.

[15] X. Han, C. Zeng, L.J. Lee, K.W. Koelling, D.L. Tomasko. Extrusion of polystyrene nanocomposite foams with supercritical CO2, Polym. Eng. Sci. 43 (2003) 1261.

[16] M. Okamoto, P.H. Nam, P. Maiti, T. Kotaka, T. Nakayama, M. Takada, M. Ohshima, A. Usuki, N. Hasegawa, H. Okamoto. Biaxial Flow-Induced Alignment of Silicate Layers in Polypropylene/Clay Nanocomposite Foam, Nano Lett. 1 (2001) 503.

[17] M. Antunes, V. Realinho, A.B. Martínez, E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez, J.I. Velasco. Heat transfer of mineral-filled polypropylene foams, Def. Diff. Forum 297-301 (2010) 990-995.

[18] M. Antunes, J.I. Velasco, V. Realinho, D. Arencón. Characterization of Carbon Nanofibre-Reinforced Polypropylene Foams, J. Nanosci. Nanotech. 10 (2010) 1241-1250.

[19] M. Antunes, V. Realinho, E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja, J.I. Velasco. Thermal conductivity of carbon nanofibre-polypropylene composite foams, Def. Diff. Forum 297-301 (2010) 996-1001.

[20] M. Shaffer, J. Sandler. In: Processing and Properties of Nanocomposites. S. Advani, Ed., World Scientific 2006, 1.

[21] G.L.A. Sims, C. Khunniteekool. Cell size measurement of polymeric foams, Cell. Polym. 13 (1994) 137-146.

[22] B. Wunderlich. Thermal Analysis, Academic Press, New York, 1990.

[23] J.I. Velasco, C. Morhain, A.B. Martínez, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja. The effect of filler type, morphology and coating on the anisotropy and microstructure heterogeneity of injection-moulded discs of polypropylene filled with aluminium and magnesium hydroxides. Part 1. A wide-angle X-ray diffraction study, Polymer 43 (2002) 6805-6811.