

RESUMEN

Los materiales compuestos con matriz termoplástica y cargas minerales se emplean en numerosos campos de aplicación como automovilístico, muebles, electricidad, electrodomésticos, etc. Su aceptación radica principalmente en la ventajosa relación precio-volumen-performance que le permite abarcar mercados tradicionalmente ocupados por otros plásticos de mayor valor. La incorporación de cargas minerales en polímeros termoplásticos aumenta la rigidez y resistencia, reduce el alabeo post-moldeo y mejora el acabado superficial de los compuestos, pero disminuye la ductilidad. Las propiedades mecánicas finales de los materiales compuestos dependen de las características del relleno y de la matriz y de su interacción, de modo tal que permitan la transferencia de tensiones entre ellas. En consecuencia, el desarrollo de un adecuado balance de las propiedades finales estará determinado por la relación entre las características propias de los componentes y de la adhesión entre ambos. Dentro de los polímeros termoplásticos, el PP resulta ser una matriz interesante debido a la buena combinación de propiedades, fácil procesamiento y versatilidad para aceptar distintos tipos de relleno. Por otra parte, el talco es un silicato laminar de bajo costo y amplio uso como carga de termoplásticos. En nuestro país, el talco para este uso se importa, a pesar que la producción nacional es grande. La principal razón es que los talcos nacionales presentan un bajo grado de pureza.

En tal sentido, el objetivo general de esta tesis es desarrollar materiales compuestos PP/talco con propiedades finales mejoradas a partir del incremento de la interacción matriz-carga, así como también analizar el posible uso de talcos nacionales. Para ello se proponen estrategias de modificación superficial del talco que permitan mejorar la dispersión y la adhesión superficial con el PP de modo tal de incrementar las propiedades mecánicas del material compuesto resultante. La metodología se plantea en dos pasos, la modificación de los talcos y el análisis estructura-propiedades-procesamiento de los compuestos PP/talco preparados con los mismos. La primera etapa involucra un análisis inicial de dos tipos de talcos, uno argentino y otro australiano, de diferente carácter cristalino y pureza, seguido de distintos tratamientos ácidos a fin de purificarlos, delaminarlos y funcionalizarlos para hacerlos compatibles con el PP. Se llevan a cabo tratamientos con ácidos fórmico, acético y clorhídrico. El efecto de los tratamientos se verificó caracterizando los talcos, antes y después de los

mismos, por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con microanálisis de Rayos X dispersivo en energía (EDX), Análisis Termogravimétrico (TGA) y ensayos de hidrofiliidad/hidrofobicidad. En la segunda etapa, con estos talcos se prepararon materiales compuestos PP/talco bajo formas de procesamiento batch y continua y se moldearon probetas por compresión e inyección. Sobre los compuestos, en cada etapa, se llevó a cabo una caracterización estructural, morfológica y térmica mediante SEM, FTIR, XRD y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) que permitió determinar la calidad del mezclado dispersivo y distributivo, la ausencia de degradación termooxidativa, la cantidad, orientación y tipo de cristales inducidos por los talcos, así como la variación de la cinética de cristalización. Sobre estos materiales se determinaron propiedades mecánicas a tracción e impacto y de permeabilidad. Con estos resultados se llevó a cabo un estudio fenomenológico de la relación estructura-propiedades-procesamiento de los compuestos desarrollados. Además, las propiedades mecánicas se interpretaron en función de modelos matemáticos preexistentes.

Los talcos sujetos a los tratamientos ácidos propuestos resultan más puros con partículas más pequeñas, delaminadas y funcionalizadas. Cuando se utilizan ácidos orgánicos, se injertan grupos carboxilos, haciendo completamente hidrofóbica la superficie. Sin embargo, cuando se los trata con ácido clorhídrico, la superficie resultante es totalmente hidrofílica dado que quedan expuestos grupos silanol. En cuanto a los materiales compuestos, los resultados alcanzados permiten demostrar que las propiedades mecánicas finales dependen del carácter cristalino del talco. Además, para un mismo tipo de talco, los tratamientos favorecen la ductilidad e incrementan la adhesión. Por otra parte, los talcos argentinos son aptos para ser usados como relleno de materiales compuestos, confiriéndole a los mismos mejores propiedades mecánicas que los importados, aún sin previa modificación. En consecuencia, dependiendo de la utilización final, compuestos preparados con talcos nacionales, adecuadamente tratados, podrían sustituir con ventaja a compuestos conteniendo talcos importados. Por ejemplo, donde el color no es importante y la presencia de óxidos de hierro no es determinante, los talcos argentinos podrían ser usados sin tratamiento previo. En los casos donde la posible oxidación de hierro perturbe propiedades importantes de la aplicación, estos talcos deberán ser adecuadamente purificados con las técnicas también provistas en el marco de esta tesis.

ABSTRACT

Thermoplastic-matrix composites filled with particulate minerals are used in many application fields as automotive, furniture, electricity, electrical appliance, etc. Its success lies in the advantageous price-volume-performance relations that helped these composites to penetrate fields traditionally occupied by engineering and other valuable plastics. The incorporation of mineral fillers in thermoplastic polymers increases the rigidity and strength, reduces the post-molding shrinkage and improves the superficial finish of the composites, but ductility decreases. The final mechanical properties of composite materials depend on the filler and matrix characteristics and the interaction between them, as a way to ensure the load transfer between phases. Consequently, the development of a proper balance of final properties will be determined by the ratio of both component characteristics and the adhesion between them. Among the thermoplastic polymers, PP is an interesting matrix for composites due to its combination of remarkable properties; easy processability, relatively low cost and versatility to accept different types of filler. On the other side, talc is a low cost laminar phyllosilicate that has a wide use as filler in thermoplastics. Argentina has a considerable production of talc, even though a great amount of it is imported, particularly for use in engineering composite applications. The main reason is that Argentinean talc has a low degree of purity.

The general objective of this thesis is to develop PP/talc composites with enhanced final properties by improving the matrix-filler interaction, as well as to analyze possible uses of Argentinean talcs. For this purposes, superficial modifications methods are proposed in order to favor the dispersion and adhesion with PP, in such a way to increase the mechanical properties of the composite. The thesis approach proposed considers two steps: talc modifications and structure-properties-processing analysis of PP/talc composites. The first step involves an initial analysis of two kinds of talc, an Argentinean and an Australian one, of different crystalline character and purity; followed by different acid treatments to purify, delaminate and functionalized them. Formic, acetic and hydrochloric acids were used. The result was verified with a characterization, before and after the treatments, by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electronic Microscopy (SEM) coupled with Energy Dispersive X-ray (EDX), Thermogravimetric Analysis (TGA) and hydrophobicity/hidrophilicity test. In the second step, PP/talc composites were

prepared with these talcs in both, batch and continuous processing routines, and then molded by compression and injection, respectively. A structural, morphological and thermal characterization was performed at each step by SEM, FTIR, XRD and Differential Scanning Calorimetry (DSC) to determine the quality of dispersive and distributive mixing, the lack of thermoxidative degradation, the amount, orientation and kind of induced crystal by talc, as well as the variations on the crystallization rate. Also, the tensile, impact and permeability properties were determined on the composite. From these results, a phenomenological study of structure-properties-processing relations was done for all the composite samples prepared. The mechanical properties were interpreted by well-known mathematical models.

Talc exposed to acid treatment resulted more pure, with smaller size, delaminated and functionalized particles. When organic acids are used, carboxylic groups are grafted, turning the talc surface hydrophobic. Instead, when talc is treated with hydrochloric acid, particle surface become hydrophilic due to the exposure of silanol groups. The mechanical properties of these composites depend on the crystalline character of talc. Moreover, for the same kind of talc, the acid treatments favor the interfacial adhesion increasing, in turn, the composite ductility.

The Argentinean talc are suitable to be used as filler in composites, leading to better mechanical properties than the imported ones, even without any treatment. Therefore, depending on the final use, composites prepared with properly treated Argentinean talc, could substitute those formulated with imported talc. For example, in applications where the color and the presence of iron oxides are not important, Argentinean talc could be used without treatment. In the cases where the iron oxidation may alter the properties, this talc can be properly purified with the treatments provided in this thesis.