

## ANÁLISIS DEL MÓDULO ELÁSTICO Y RESISTENCIA A LA RUPTURA EN MEZCLAS DE NANOCOMPUESTOS DE ABS/TPU

Investigación

M. C. Héctor Castañeda<sup>1,2,3</sup>, M. C. Reyes Hernández<sup>1</sup>, M. C. Graciela Gómez<sup>2</sup>,  
Dr. Roberto Zitzumbo<sup>3</sup>, Dr. Jöns Sánchez<sup>3</sup>, Dr. Sergio Alonso<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto Tecnológico de Aguascalientes. Av. A. López Mateos 1801 Ote. Fracc. Bonagens,  
Aguascalientes, Ags. C.P. 20256, E-mail: hcastanedainfante@yahoo.com.mx

<sup>2</sup>CBTis No. 168, Río Rhin s/n Fracc. Colinas del Río, Aguascalientes, Ags. CP 20010

<sup>3</sup>CIATEC AC. Omega 201, Fracc. Delta, León Gto. CP 37545

### Resumen

Actualmente los procesos de manufactura industrial demandan materiales con propiedades de alto desempeño, como pueden ser resistencia a la ruptura, retardo a la flama, resistencia a la corrosión y sobre todo facilidad de procesado a bajos costos. Es por esto que el empleo de nanopartículas en diversos materiales es factor importante desde hace algunos años para mejorar y modificar sus propiedades, logrando obtener materiales híbridos en sustitución de algunos metales. En esta investigación, el efecto de las nanopartículas modificadas sobre el comportamiento de las propiedades mecánicas en mezclas de Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS) y Poliuretano Termoplástico (TPU) ha sido considerado para ser estudiado por medio de caracterización del nanocompuesto y el ensayo de tracción mecánica. Esta prueba se realizó en probetas normalizadas de diferentes mezclas de acuerdo con la norma ASTM D680. El comportamiento elástico del material nanocompuesto se describe a través de los resultados obtenidos, donde es comprobado que en este tipo de material disminuye la elongación a la ruptura mientras que el esfuerzo a la tensión se incrementa. Así mismo, estos resultados demuestran que la adición de nanopartículas a mezclas de polímeros permite modificar las propiedades mecánicas del híbrido de manera potencial para obtener materiales de alto rendimiento, combinando las ventajas de las nanopartículas y las mezclas de polímeros, logrando su empleo en diferentes tipos de industrias.

**Palabras clave:** Nanocompuestos, módulo elástico, mezclas ABS/TPU, materiales híbridos.

### Abstract

Currently, industrial manufacturing processes require materials with high performance properties, such as breaking strength, the flame retardation, corrosion resistance and overall ease of processing and low production costs. That is why the use of nanoparticles in various materials is an important factor in recent years to improve and modify their properties, achieving hybrid materials in place of some metals. In this investigation the effect of modified nanoparticles on the behavior of the mechanical properties of blends of Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) and Thermoplastic Polyurethane (TPU) has been considered to be studied through characterization of nanocomposite and the mechanical tensile test. This test was carried out on standard samples on different blends according to the ASTM D680. The elastic behavior of nanocomposite material is described through the results, where it is proven that in this type of material decreases the elongation at fracture while the tensile stress increases. Also, these results demonstrate that the addition of nanoparticles to polymer blends can change mechanical properties of the hybrid potential way to obtain high performance materials, combining the advantages of nanoparticles and mixtures polymers, making their use possible in different industries.

**Key Words:** Nanocomposites, elastic modulus, ABS / TPU blends, hybrid materials

### Introducción

En la actualidad, los avances tecnológicos se encuentran estrechamente vinculados con el desarrollo de nuevos materiales y sobre todo con el mejoramiento de sus propiedades mecánicas las cuales muestran el comportamiento del mismo

respecto al soporte de cargas o fuerzas aplicadas sobre este. De igual forma, a nivel microscópico estas propiedades se originan por el ordenamiento de sus moléculas entre sí durante la deformación causada por las cargas.

La fabricación de piezas estructurales para usos específicos requiere gran tenacidad a fuerzas que se apliquen sobre ella y lograr así la confiabilidad de la misma, es decir obtener la óptima *resistencia a la falla*, la cual se logra al combinar la resistencia a la deformación con la resistencia a la ruptura. De esta forma, una gran parte de los materiales empleados con gran auge en la industria de la transformación son los plásticos o polímeros, los cuales son más blandos que los metales, de bajo costo y que a pesar de que poseen una alta tenacidad, no proporcionan los valores extremos de los metales. En ese sentido, los materiales compuestos son materiales formados por dos materiales diferentes, de tal forma que al combinarse se puedan aprovechar las propiedades mecánicas de manera ventajosa de cada uno de ellos. Si a estos materiales compuestos se les adiciona o refuerza con nanopartículas, se verán incrementadas sustancialmente sus propiedades mecánicas y se convierten en nanocompuestos, los cuales han tenido gran aceptación en la industria deportiva, automotriz y aeroespacial principalmente. De esta forma, el presente documento muestra en sus siguientes apartados el análisis de los módulos elásticos y su resistencia a la ruptura de diferentes muestras de materiales nanocompuestos, los cuales serán fundamentales para comparar posteriormente contra su análisis reológico y estructura morfológica y determinar su factibilidad en aplicaciones de ingeniería así como sus estrategias para procesamiento.

### Fundamentos teóricos

En los últimos años ha existido un intenso interés en el desarrollo de mezclas de polímeros multifase, debido a las oportunidades potenciales de combinar las características atractivas de cada componente. Sin embargo, las mezclas binarias generalmente presentan bajas propiedades mecánicas debido a una morfología rústica y a menudo inestable [1]. Por la razón anterior, es importante controlar y estabilizar la morfología en mezclas poliméricas, de tal manera que se puedan generar nuevos materiales poliméricos con propiedades mejoradas [2]. Los plásticos según su comportamiento frente al calor

se clasifican en termoplásticos y termoestables. Dentro de los termoplásticos se encuentra el Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS), cuyas características hacen de él un material atractivo y de interés comercial significativo para aplicaciones de ingeniería, por su mejor resistencia mecánica, particularmente a bajas temperaturas y al impacto así como su facilidad de procesamiento. Por otro lado, el Poliuretano Termoplástico (TPU) es uno de los termoplásticos más versátiles de ingeniería con propiedades elastómeras. Posee un alto módulo de tensión en comparación al caucho o goma, alta resistencia a la abrasión, alta resistencia al uso y rompimiento, alta resistencia al aceite y varios solventes [3]. El desarrollo de mezclas ABS/TPU es muy complejo, sin embargo su proceso ha sido originado por la reducción de costos y buen funcionamiento mecánico [4-9]. Estos materiales han sido usados en aplicaciones automotrices debido a su buena resistencia al impacto. Otras aplicaciones incluyen a los asientos de aviones donde la resistencia a la abrasión y durabilidad son importantes [7]. Investigaciones previas demuestran que la adición de arcillas puede causar cambios significativos de viscoelasticidad y de propiedades mecánicas en nanocompuestos de polímero/arcilla.

Los nanocompuestos son una mezcla de materiales donde alguno de los componentes tiene dimensiones en el rango establecido de 1 a 100 nm. La clase general de nanocompuestos orgánico/inorgánico ha tenido un rápido crecimiento en el área de búsqueda de nuevos materiales de ingeniería, debido al mejoramiento significativo en las propiedades del mismo, utilizando bajos contenidos de arcillas por debajo del 10% de la mezcla total. Estas mejoras se ven reflejadas en algunas propiedades como los incrementos en el esfuerzo mecánico, los módulos elásticos, la estabilidad térmica y las propiedades de retardante a la flama, entre otras. Por lo tanto, un nuevo aprovechamiento para mejorar las propiedades de las mezclas de polímeros es el uso de silicatos laminados (arcillas) orgánicamente modificadas.

Uno de los objetivos principales de emplear una nanoarcilla en la mezcla de los materiales de ingeniería ABS y TPU es para considerarla como refuerzo y compatibilizador de la fase inmiscible en que se encuentran. Las propiedades mecánicas

como módulos y resistencia a la tensión dependen de su microestructura y cristalinidad [10].

Una de las características más importantes de los materiales en general, son aquellas relacionadas con su uso final. En este sentido el estudio de las propiedades mecánicas es una de las más interesantes, pues restringe la aplicación específica de un material; así, uno con poca deformación elástica (como el vidrio) difícilmente se podrá emplear como protector, como es el caso de los parachoques de autos, y en vez de eso, se preferirá un material del tipo elastomérico (con una alta capacidad de absorber energía). Lo anterior es válido también para el caso de los materiales poliméricos (plásticos o macromoleculares), los cuales por sus características, tales como altos tiempos de relajación, morfología, temperatura de transición vítrea, entre otros, han presentado serias dificultades para su análisis en lo referente a sus propiedades mecánicas.

El estudio de las propiedades mecánicas se refiere a la respuesta de un cuerpo cuando se le somete a una fuerza externa, la cual genera relaciones del tipo tensorial con la deformación que sufre este material.

De las diferentes pruebas existentes, la más empleada es el ensayo de tracción uniaxial, el cual entrega la mayoría de los datos relevantes para un primer estudio mecánico de materiales. Esta prueba consiste en someter al material (moldeado en una forma estandarizada llamada probeta y en estricto apego a la norma ASTM D-638) a una velocidad de deformación constante, y medir la fuerza necesaria para cada deformación, esto se realiza generalmente hasta que el material se fractura. Finalmente, se entrega una curva donde el eje de las abscisas muestra la deformación del material, y en el eje de las ordenadas la tensión requerida. Es importante señalar que para independizarse de las dimensiones particulares de cada probeta, en vez de trabajar con la fuerza ( $F$ ) se utiliza el esfuerzo real:

$$\sigma = \frac{F}{A(t)} \quad (1)$$

El esfuerzo o resistencia tensil en la ecuación (1) se define como la fuerza que es aplicada en relación al área transversal a la deformación. Se utiliza el término  $A(t)$  para mostrar explícitamente la dependencia del área con la deformación que sufre el material con el tiempo de estiramiento.

De igual forma en la ecuación (2), con la deformación sucede algo similar y se trabaja generalmente con la deformación axial o unitaria:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (2)$$

Donde  $l$  representa la longitud final y  $l_0$  la longitud inicial de la probeta ensayada.

La constante  $E$  se denomina Módulo de Elasticidad o de Young (ecuación 3) y de la expresión queda claro su significado: es la constante que relaciona, en la zona elástica-lineal, el esfuerzo de tensión con la deformación [11].

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (3)$$

Recientemente, se han empleado sistemas optoelectrónicos [12] para investigar el comportamiento de recuperación de los materiales inmiscibles y sus mezclas al momento de determinar el Módulo de Young, así como su comparación con el método unidireccional comúnmente empleado. Dichos valores muestran un incremento sistemático contra los unidireccionales, siendo atribuible a la tendencia natural de las cadenas poliméricas para adquirir una estructura más estable, lo cual señala que el material sufre un 15% de recuperación en la fase inelástica y plástica de la matriz polimérica, incrementando por consecuencia su Módulo de Young.

Por lo tanto, este trabajo tiene como objetivo estudiar el efecto de las nanopartículas sobre el comportamiento de algunas propiedades mecánicas en mezclas de Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS) y Poliuretano Termoplástico (TPU) por medio de caracterización del nanocompuesto y su ensayo de tracción mecánica para su posterior uso industrial.

## Materiales y métodos

Los materiales fueron preparados de acuerdo a la Tabla 1, considerando las proporciones por debajo del 10% de la mezcla total y fueron homogenizados por mezclado en fundido en un equipo mezclador a una temperatura de 210° C. Después del mezclado, las muestras calientes fueron procesadas en una prensa hidráulica y posteriormente mediante suajado

se obtuvieron las probetas necesarias para realizar la caracterización de las muestras (Fig. 1). Las probetas se analizaron mediante pruebas de tensión en la máquina de ensayos universales INSTRON de 500 kg a una velocidad de 5 mm por min., siendo sujetadas mediante las mordazas dispuestas para tal fin en cada uno de los extremos de la misma en forma vertical. La parte central de la probeta es usualmente (no siempre), de sección menor que los extremos para provocar que la falla ocurra en una sección donde los esfuerzos no resulten afectados por las mordazas de sujeción. Todo lo anterior en apego con la norma ASTM D680. El Módulo de Young se determina posteriormente mediante conversiones matemáticas de los datos obtenidos.

Tabla 1: Proporciones de material empleado

Muestra	ABS (%wt)	TPU (%wt)	Cloisite® 10 A (%wt)	Cloisite® 15 A (%wt)
M1	100	0		
M2	0	100		
M3	95	5		
M4	75	25		
M5	50	50		
M6	95	5	5	
M7	75	25	5	
M8	50	50	5	
M9	95	5		5
M10	75	25		5
M11	50	50		5

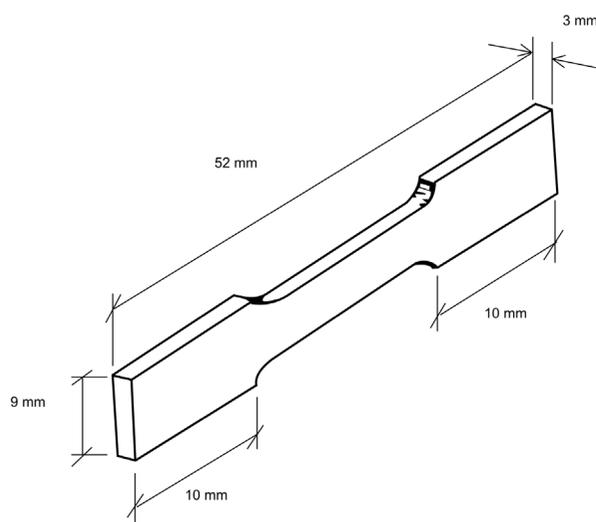


Figura 1: Probeta de los nanocompuestos empleados, obtenidas mediante suajado.

## Resultados y discusión

En la Figura 2 se muestran los diagramas de fuerza aplicada (KN) vs. deformación (mm) para las probetas fabricadas a partir de los materiales nanoestructurados, las cuales son generadas directamente con los valores arrojados por el equipo de medición INSTRON y posteriormente se realizan los cálculos mediante conversiones matemáticas para la obtención del módulo elástico.

La Figura 2 (a) presenta el comportamiento de las muestras M1 y M2, las cuales han sido tomadas en cuenta como control debido a que son solamente los materiales vírgenes de ABS y TPU.

La Figura 2 (b) presenta el comportamiento de las muestras M3, M4, M5, las cuales son de diferente proporción de material sin reforzar con nanopartículas.

La Figura 2 (c) presenta el comportamiento de las muestras M6, M7, M8, las cuales han sido consideradas en diferente proporción de material y reforzadas con nanopartículas de Cloisite 10 A.

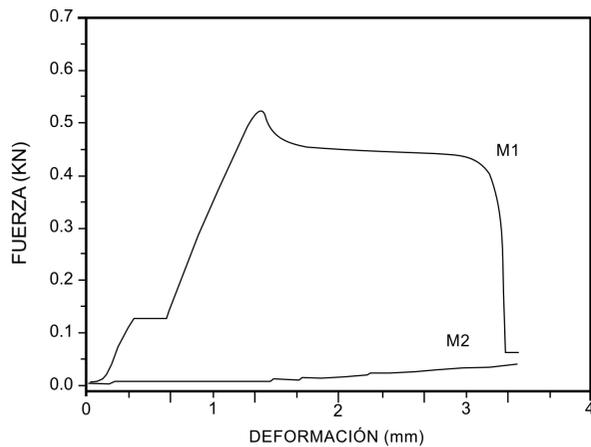
La Figura 2 (d) presenta el comportamiento de las muestras M9, M10, M11, las cuales fueron preparadas en diferente proporción de material y reforzadas con nanopartículas de Cloisite 15 A.

Asimismo, se puede observar que a las condiciones de corrida en el equipo señaladas en la norma ASTM D-638, el material sufre una deformación elástica, término que manifiesta un proceso reversible, es decir, el material almacena energía, por lo que cuando cesa la fuerza externa, el material en esa zona es capaz de volver a su estado (o longitud) inicial, “expulsando” la energía acumulada. En general, esta zona elástica coincide con la zona lineal de la curva de tracción-deformación, por lo que se emplea la relación análoga a la Ley de Hooke válida sólo para la zona elástica-lineal.

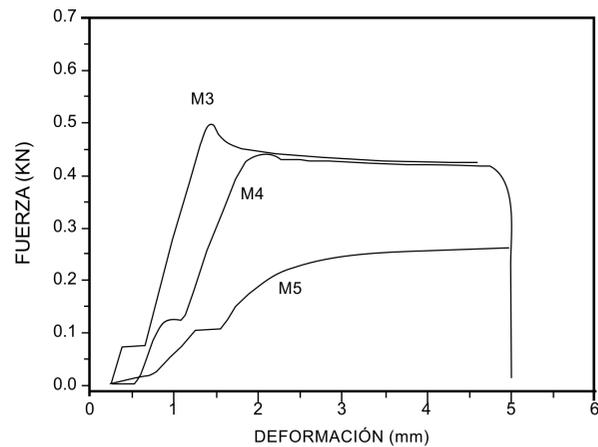
Al realizar la correlación entre el contenido de ABS/TPU/organoarcillas en los nanocompuestos y sus Módulos de Young, los resultados muestran que los materiales que contienen las nanopartículas C10A presentan módulos más grandes (Fig. 3). De igual forma, demuestran el fuerte efecto reforzante de estos rellenos orgánicos incluso en porcentajes bajos. Este efecto reforzante de la nanopartícula es más evidente para los nanocompuestos basados

en mezclas ABS/TPU/C10A; sin embargo, un comportamiento diferente se muestra para las mezclas de ABS/TPU en proporción de 50/50% reforzadas con C10 donde disminuye significativamente su módulo

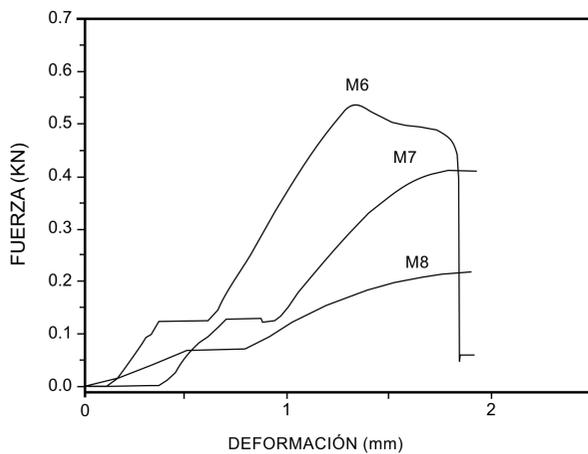
elástico casi para igualarse con el nanocompuesto sin carga de nanopartículas mientras que para las mezclas reforzadas con C15A se elevan considerablemente.



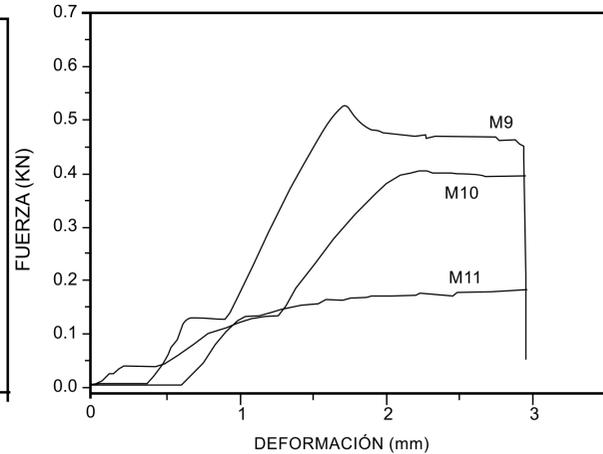
a) M1 y M2: materiales vírgenes de ABS y TPU



b) M3, M4 y M5: material sin reforzar con nanopartículas



c) M6, M7 y M8: material reforzado con nanopartículas C10A



d) M9, M10 y M11: material reforzado con nanopartículas C15A

**Figura 2:** Diagramas de fuerza-deformación generadas por la prueba de tensión en la máquina INSTRON.

La Tabla 2 muestra los Módulos de Young obtenidos para cada una de las muestras así como las ecuaciones de la recta obtenidas por ajuste de curvas de la pendiente obtenida en el rango de valores de 0.1 a 1 mm de deformación y el valor de su coeficiente de determinación  $R^2$ , lo cual evalúa la calidad del ajuste de dichos puntos a la línea recta de una manera adecuada, como se puede ver en la Figura 3. Así mismo, el tamaño de la muestra fue determinado de acuerdo con la norma

ASTM D-638 consistente en por lo menos cinco probetas por cada muestra empleada, para el caso de materiales isotrópicos.

De igual forma, como se puede ver en la Figura 4, el esfuerzo de tensión a la ruptura disminuye significativamente sobre la adición de nanopartículas C15A en la matriz polimérica mientras que aumenta gradualmente con la adición de nanopartículas de C10A de acuerdo con las

diferentes concentraciones empleadas en esta investigación.

Tabla 2: Módulos de Young y sus ecuaciones matemáticas

MUESTRA	Módulo de Young (Mpa)	Ecuación	R <sup>2</sup>
M1	1197	$y = 0,516x - 0,053$	0,9917
M2	300	$y = 0,0015x + 0,0008$	0,9642
M3	1052	$y = 0,4842x - 0,1193$	0,9954
M4	825	$y = 0,3959x - 0,1155$	0,9914
M5	282	$y = 0,1188x - 0,0332$	0,989
M6	1159	$y = 0,5427x - 0,0725$	0,9955
M7	868	$y = 0,4027x - 0,151$	0,9943
M8	293	$y = 0,1309x - 0,005$	0,9954
M9	971	$y = 0,4476x - 0,1667$	0,9957
M10	822	$y = 0,3612x - 0,22$	0,997
M11	461	$y = 0,1948x - 0,0078$	0,9992

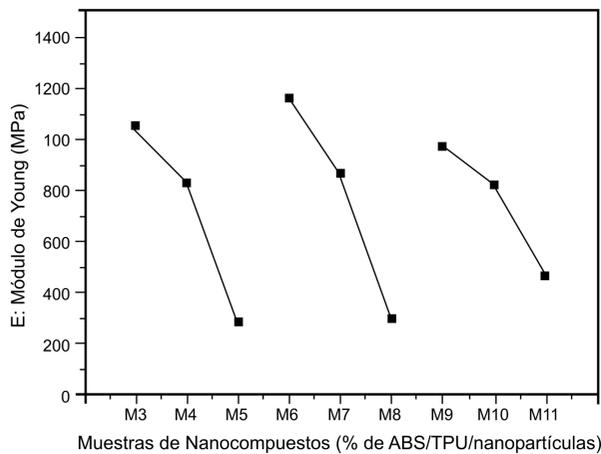


Figura 3: Correlación entre el contenido de ABS/TPU/nanopartículas en los nanocompuestos y sus Módulos de Young

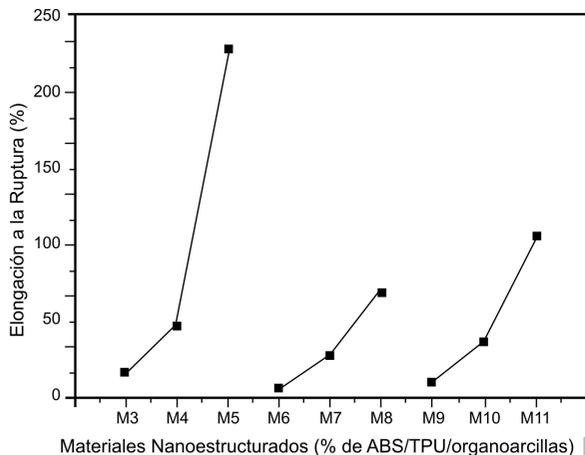


Figura 4: Correlación entre los nanocompuestos y su elongación a la ruptura

Las propiedades de tensión concuerdan con los resultados obtenidos en investigaciones anteriores sobre materiales nanoestructurados [12], lo cual comprueba que para nanocompuestos inmiscibles reforzados con nanopartículas la deformación disminuye mientras que el esfuerzo a la tensión se incrementa.

La investigación morfológica es una parte importante en el desarrollo de cualquier compatibilización, por lo tanto una segunda etapa de la presente investigación se puede considerar mediante pruebas reológicas, determinación de pruebas mecánico dinámicas y difracción por rayos X para corroborar el efecto de las nanopartículas sobre las mezclas inmiscibles de ABS/TPU.

### Conclusiones

Los sistemas nanoestructurados formados por mezclas de ABS/TPU y nanopartículas de Cloisite 10A y Cloisite 15A incrementan significativamente sus módulos elásticos respecto a los materiales vírgenes. Por otro lado, los sistemas nanocompuestos por el ABS/TPU/C10A mostraron una mejora notable por encima de los ABS/TPU y ABS/TPU/C15A, lo cual se debe al importante papel de las nanopartículas en la interacción del sistema polímero/arcilla observado. Este efecto es más evidente con las nanopartículas de C10A lo cual proporciona morfológicamente un incremento sensible en las propiedades mecánicas y físicas del nanocompuesto. Así mismo, el esfuerzo de tensión a la ruptura disminuye significativamente sobre la adición de nanopartículas C15A mientras que aumenta gradualmente con la adición de nanopartículas de C10A de acuerdo con las diferentes concentraciones empleadas en esta investigación. Aquí se demuestra que al realizar mezclas con otro componente para modificar algunas propiedades y al agregar una segunda fase no polimérica (por ejemplo madera, arcillas, etc.) en general de mayor módulo que la matriz (fase polimérica), el compuesto tendrá como resultado un mayor módulo que el polímero sólo (aunque menor que el de la segunda fase) por lo que deberá ser considerado en función del costo-beneficio para las aplicaciones industriales.

### Referencias

- [1] Kudva RA, Keskkula H, Paul DR, (1998), *Polymer Journal*; volumen no. 39, p. 2447.
- [2] Meincke O, Kaempfer D, Weickmann H, Friedrich C, Vathauer M, Warth H., (2004), *Polymer Journal*; volumen no. 45(3), p. 739-748.
- [3] Zhong Y, Zhu Z, Wang SQ., (2005), *Polymer Journal*, volumen no.46, p. 3006-3013
- [4] Wagener R, Reisinger T., (2003), *Polymer Journal*, volumen no. 44, p. 7513
- [5] Lee JA, Kontopoulou M, Parent JS., (2004), *Polymer Journal*, volumen no. 45, p. 6595-6600
- [6] Datta S; Loshe, D J., (1996), *Polymeric Compatibilizers: Uses and Benefits in Polymer Blends*; Charl Hanser Verlag, (Munich),
- [7] Shull K A; Kramer E J; Hadziioannou E J; Tang W., (1990), *Macromolecules Journal*, volumen no. 23, p. 4780.
- [8] Wagner M.; Wolf B A., (1993), *Polymer Journal*, volumen no. 34, p. 1460.
- [9] Tang T.; Huang B., (1994), *Polymer Journal*, volumen no. 35, p. 281.
- [10] T. Rath, S. Kumar, R.N. Mahaling, B.B. Khatua, C.K. Das, S.B. Yadaw. Mater. Sci. Eng. A. 2008, doi:10.1016/j.msea.2008.01.076
- [11] Odian, George, (1991), *Mechanical Properties of Polymers*, 3ed., J. Wiley N.Y (USA).
- [12] Zitzumbo, R.; Ornelas-Rodríguez FJ; López, M; Alonso, S; Yañez, J; Avalos, F; Ortiz, JC; Zizumbo, A., (2006), *European Polymer Journal*, volumen no. 42, p. 1298

**Artículo recibido:** 10 de junio de 2009

**Aceptado para publicación:** 9 de mayo de 2010