

Síntesis y Caracterización de Copolímeros de iPP-gEVA Nanocompuestos con Arcilla

Mata-Padilla, J. M. ¹, Medellín-Rodríguez, F. J. *¹, Ramírez-Vargas, E. ², Hsiao, B. S. ³.

¹CIEP-FCQ, UASLP., Av. Dr. Manuel Nava 6, Zona Universitaria, San Luis Potosí, S. L. P., 78210, México. ²Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna 6, Saltillo, Coah. México. ³Department of Chemistry, State University of New York at Stony Brook, Stony Brook, New York 11794-3400, U.S.A. (*francmr@uaslp.mx)

1. Resumen.

Se llevó a cabo la obtención de mezclas iPP/EVA y de un copolímero de injerto iPP-gEVA para la preparación de diferentes nanocompuestos con porcentajes de 2 y 6 % en peso de nanoarcilla. Los resultados morfológicos mostraron que la microestructura del nanocompuesto varía con el contenido de nanoarcilla presente en el sistema. Las propiedades dinámico-mecánicas mostraron que el copolímero tiene un comportamiento típico de un elastómero termoplástico (TPE), mientras que los materiales nanocompuestos mostraron un aumento proporcional en el módulo de almacenamiento a bajas temperaturas con el porcentaje de arcilla. El análisis de la fusión del copolímero de iPP-gEVA mostró un aumento en la última endoterma de fusión la cual se asume esta relacionada con la fusión de los cristales isotérmicos primarios. La presencia de nanoarcilla inhibe a la fase cristalina β presente en los materiales nanoestructurados.

2. Introducción.

La naturaleza polar del copolímero de EVA favorece la nanoestructuración con arcillas de estructura exfoliada ¹. Esta característica convierte al EVA en una opción de funcionalización del polipropileno isotáctico (iPP) para generar productos compatibles con nanoarcillas. Una forma de llevar a cabo la funcionalización es mediante un proceso de entrecruzamiento dinámico de la fase termoplástica (iPP) y la fase elastomérica (EVA) obteniendo los denominados materiales termoplástico vulcanizados (TPV) ². En este trabajo se efectuó la preparación y caracterización de copolímeros de iPP-EVA de injerto obtenidos mediante extrusión reactiva, en paralelo con la nanoestructuración con arcillas de los productos, siendo el propósito obtener materiales nanocompuestos de alto grado de exfoliación y por consecuencia mayor estabilidad térmica, fisicoquímica y mecánica.

3. Condiciones Experimentales.

La mezcla heterofásica de referencia (iPP/EVA) y los copolímeros de injerto de iPP-gEVA con 0.1% (COP01) y 0.5 % (COP05) en peso de peroxido de dicumilo (DCP) como iniciador (Fatta Mexicana, S. A) se prepararon en relación 1:1 de ambos homopolímeros en un extrusor reactivo. En el caso de los copolímeros producto (COP05) se hicieron mezclas con la nanoarcilla modificada (I30E, Nanocor, Inc.) en proporciones de 2 y 6 % en peso (CND2A y CND6A, respectivamente) utilizando un extrusor convencional. Se utilizó microscopia electrónica de transmisión (TEM), mediciones de difracción de rayos-X en ángulos amplios (WAXD) de fusión posterior a la cristalización isotérmica en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) y se estudiaron las propiedades mecánico dinámicas (DMA) de los productos.

4. Resultados y Discusión.

4.1. Morfología.

La caracterización morfológica de los nuevos materiales fue necesaria para determinar correlaciones propiedades/morfología. En este tipo de sistemas se requiere determinar de forma primordial el espaciamiento de las placas arcillosas lo cual se llevó a cabo mediante la medición del espaciamiento WAXD de la nanoarcilla, así como mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM) ⁵. Los resultados de difracción de rayos-x y las observaciones en TEM de dos nanocompuestos de iPP-gEVA se presentan en la Figura 1a. En los resultados de TEM se observa una morfología mixta de estructuras intercaladas (flechas punteadas) y exfoliadas (flechas solidas) en los productos.. En las estructuras intercaladas existe un desplazamiento WAXD en el pico relacionado con el espaciamiento basal “ δ ” (plano 001) de la arcilla, desde un valor 2θ de 4.06° hasta valores de 1.58° para la muestra CND2A y de 1.80° para la muestra CND6A. Este cambio es indicativo del grado de exfoliación de los grupos intercalados. Entonces, los resultados indican que los copolímeros son compatibles en grado diverso con la arcillas. De igual forma, el grado de intercalación y exfoliación es función de la concentración de nanoarcilla dentro del sistema muy probablemente debido a diferencias en el espacio disponible para dispersar las nanoplacas.

4.2. Propiedades Mecánicas.

Los resultados del módulo de almacenamiento (E') como función de la temperatura de las referencias de homopolímeros, la mezcla iPP/EVA y los copolímeros COP01 y COP05 se presentan en la Figura 1b Aquí se observa que el copolímero con 0.5% de DCP tiene

características de un elastómero termoplástico (TPE), debido a que presenta tendencia a un comportamiento mecánico similar al de la fase elastomérica (EVA), a temperaturas bajas, y un comportamiento en la zona de flujo similar al de la fase termoplástica (iPP) a altas temperaturas. Por otra parte, en los materiales estructurados con arcillas se observa un aumento proporcional en el módulo de almacenamiento a bajas temperaturas como función del porcentaje en peso de nanoarcillas (ver Figura 1c). Este comportamiento se debe a que al aumentar la cantidad de arcilla presente en la matriz del copolímero, aumenta la resistencia a la deformación del material polimérico, sin embargo, el efecto de la arcilla disminuye con el aumento de la temperatura y a temperaturas altas los productos se comportan prácticamente igual.

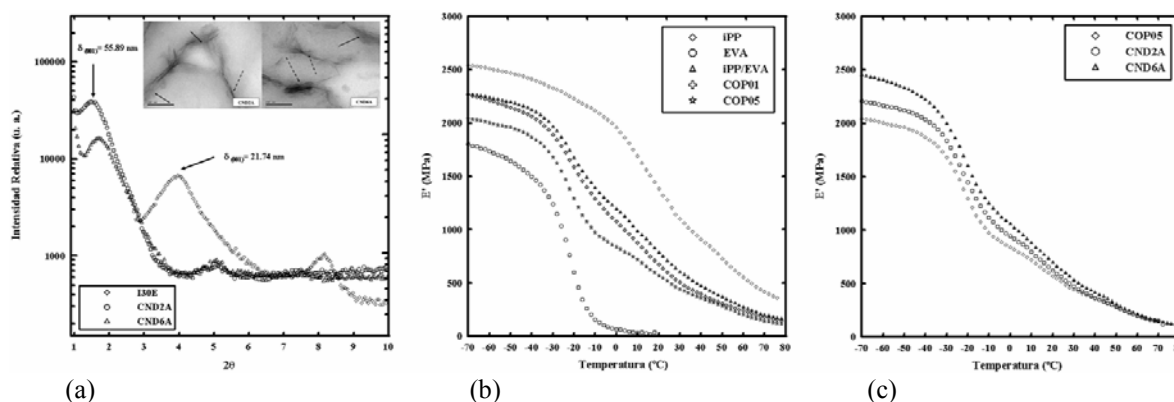


Figura 1. a) Difractogramas de la nanoarcilla I30E y de los nanocompuestos de iPP-gEVA arcilla (Interior: Micrografías de TEM de los copolímeros nanocompuestos CND2A y CND6A. Gráficos de E' vs T para: b) los homopolímeros, la mezcla iPP/EVA y los copolímeros COP01 y COP05, c) los nanocompuestos de iPP-gEVA con 2 y 6 % en peso de nanoarcilla.

4.3. Fusión Posterior a la Cristalización Isotérmica.

La caracterización de la fusión posterior a la cristalización isotérmica de las referencias y nanocompuestos se muestra en la Figura 2^a en donde se observa que el comportamiento del copolímero COP05 es distinto al de las muestras de iPP, iPP/EVA y COP01. En estos últimos tres casos se observa el comportamiento típico de doble fusión del iPP y sus copolímeros, en donde la primera endoterma es mayor que la segunda ⁴. Además, en el caso del COP05 se observa la aparición de dos pequeñas endotermas a temperaturas bajas relacionadas con la fusión de una estructura cristalina adicional ⁵. Eso es una indicación que la formación del injerto afecta la morfología de los cristales del iPP. En cuanto a los materiales nanocompuestos, las trazas de DSC (Figura 2b) de la muestra COP05, CND2A y CND6A muestran que la presencia de la nanoarcilla propicia la desaparición de las endotermas de baja temperatura relacionada con la fase

β del polipropileno isotáctico ⁵. Sin embargo, las trazas térmicas de los productos no se alteran de forma notable y solo se observa una disminución de la primera endoterma.

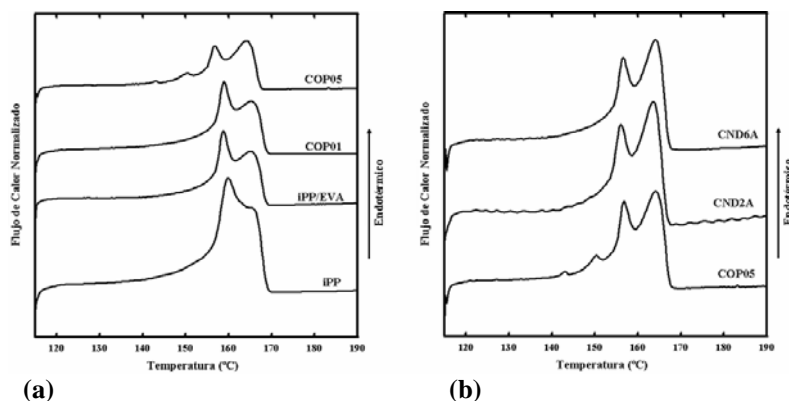


Figura 2. Trazas de calentamiento de DSC (4°C/min) después de la cristalización isotérmica (115 °C, 30 minutos) de: **a)** el iPP, la mezcla de iPP/EVA y los copolímeros de COP01 y COP05, **b)** el copolímero de referencia (COP05) y los nanocompuestos con 2 y 6% en peso de nanoarcilla.

5. Conclusiones.

La reacción química entre los componentes EVA/iPP permitió generar un sistema compatible en grado diverso entre las nanoarcillas y el polipropileno isotáctico. Las propiedades mecánicas de los productos resultantes fueron intermedias entre los diversos componentes generándose un elastómero termoplástico nanoestructurado. El producto rindió módulos de almacenamiento independientes de la concentración de nanoarcillas a temperaturas elevadas. Las trazas térmicas de los nuevos materiales fueron similares a las de la referencia sin aditivo y la presencia de las nanoarcillas únicamente inhibió a la segunda endoterma así como a la formación de la estructura cristalina β .

6. Referencias.

1. Zhang, W., Chen, D., Zhao, Q., y Fang, Y., *Polymer*, **2003**, 44, 7953.
2. Thomas, S., y George, A., *Eur. Polym. J.*, **1992**, 28, 1451.
3. Morgan, A. B. y Gilman, J. W., *J. Appl. Poly. Sci.*, **2003**, 87, 1329.
4. Yadav, Y. S., y Jain, P. C., *Polymer*, **1986**, 27, 721.
5. Varga, J., Mudra, I., Ehrenstein, G. W., *J. Therm. Anal. and Calor.*, **1999**, 56, 1047-1057.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo de CONACyT, proyectos U40177 y 39638, del FAI/UASLP y del Cuerpo Académico CA36, Ing, de Procesos, FCQ/UASLP.