

Copolímeros de injerto controlado y su aplicación como agentes acoplantes en nanocompuestos

B. Hernández Mireles¹, E. Saldívar Guerra¹, D. R. Paul², J. Bonilla Cruz¹, L. Ramos de Valle¹.

¹ Departamento de Procesos de Polimerización, Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coah., 25290 México

² Department of Chemical Engineering, The University of Texas at Austin, Austin, Tx 78712, United States

1. Resumen

Para conseguir un copolímero que sea capaz de compatibilizar una organo-arcilla (Cloisite 20A) y un elastómero (Butyl Rubber 268) se realizó una reacción de funcionalización del elastómero usando un nitróxido (Hidroxitempo) y un iniciador (Iperox 101), el producto de esta reacción fue purificado y analizado con técnicas de infrarrojo, GPC y ¹H NMR. La reacción de injercción de estireno-maleico controlada por nitróxidos dio lugar a dos diferentes tipos de copolímeros según el nivel de injerto (injerto corto IC, injerto largo IL). Para observar el comportamiento del copolímero como agente de acoplamiento entre el hule butilo y las organo-arcillas se realizaron algunas mezclas y se analizó su dispersión por medio de STEM, se realizaron pruebas de tensión para conocer el comportamiento de la mezcla al usar los agentes de acoplamiento.

2. Introducción

El creciente interés por los compositos se debe a que el uso de las cargas o rellenos permite mejorar las propiedades físicas y de estabilidad térmica de los polímeros [^{1,2}]; en estudios recientes se ha encontrado que con el uso de rellenos de tamaño nanométrico se pueden obtener resultados similares a los que se obtienen en compositos con cargas de tamaño no nanométrico añadiendo una menor cantidad de carga o relleno, esto modificando la miscibilidad de los componentes de la mezcla por medio del uso de un agente compatibilizante [²]. Estas investigaciones se han llevado a cabo particularmente con poliolefinas y polímeros de estireno pero no se han hecho estudios relevantes en elastómeros [³]. Buscamos encontrar un copolímero que tenga un grado de injerto controlado haciendo uso de NMP y deducir las propiedades que pudiera impartir en una mezcla específica.

3. Condiciones experimentales

3.1 Funcionalización

El hule butilo fue depositado en un reactor par con capacidad de 5 galones y se dejó en agitación sin temperatura por 12 horas, se añadió el hidroxitempo en un 100 % peso en exceso

respecto a las dobles ligaduras, y se dejó en agitación por dos horas. Se mantuvo en atmósfera inerte de N₂, se agregó el iniciador (luperox 101) previamente disuelto en tolueno. La reacción se llevó a cabo a una temperatura constante de 135°C durante siete horas. El producto de la reacción fue purificado precipitándolo en metanol y disolviendo de nuevo en cloroformo (tres veces), el solvente se eliminó en estufa vació [4,5,6,7,8].

3.2 Injerto de estireno maleico

El producto de la reacción anterior se dividió para producir dos compatibilizadores con diferente grado de injerto. Para la injercción se disolvió el hule butilo funcionalizado previamente en tolueno, se agregó el estireno y el anhídrido maleico en composición de 5 % respecto al estireno previamente disuelto en DMF. La reacción se realizó en atmósfera inerte y se mantuvo a una temperatura de 125°C durante 4 horas (IC) y 6 horas (IL). Habiendo terminado la reacción el estireno libre se separó y el copolimero se purificó. Se realizaron análisis de 1H NMR, SEC y FTIR para confirmar la injercción de estireno maleico en la molécula de hule butilo [9,10,11].

3.3 Mezclas

Para la aplicación como agente acoplante de los copolímeros anteriores se realizaron mezclas de hule butilo y una organo-arcilla (OA) en un mezclador interno tipo brabender de 75cc de capacidad usando una velocidad de 60 rpm y temperatura de 110°C. Estos materiales fueron analizados por STEM para estudiar su dispersión. Las mezclas para prueba de tensión se realizaron en un mezclador interno tipo brabender de 85 cc, en la tabla 1 se muestra la formulación para estas muestras. La vulcanización se realizó a 160°C por 22 minutos. Las pruebas se realizaron en una máquina Universal Instron a una velocidad de 6 in/min a una temperatura de 23°C y humedad relativa de 50%.

Tabla 1 Formulación de mezclas

Mezcla	Hule Butilo (g)	Cloisita 20A (g)	Comp (IC) (g)	Comp (IL) (g)	Ayuda de proc. (g)	Ac. Estearico (g)	Antiox (g)	Paquete de Vulcanizado
1	69	3			0.9	1.2	0.6	5.71
2	66	6			0.9	1.2	0.6	5.46
3	63	9			0.9	1.2	0.6	5.21
4	68	3	0.83		0.9	1.2	0.6	5.71
5	64.5	6	1.67		0.9	1.2	0.6	5.46
6	60.5	9	2.5		0.9	1.2	0.6	5.21
7	67.5	3		1.56	0.9	1.2	0.6	5.71
8	63	6		3.13	0.9	1.2	0.6	5.46
9	58.5	9		4.69	0.9	1.2	0.6	5.21

La preparación de muestras para STEM se realizaron usando un microtomo RMC products de Boeckeler con una temperatura de navaja de -60°C y de muestra -120°C , una velocidad de corte de 0.2 mm/s y un corte de 0.5 nm de espesor. Las muestras fueron depositadas en una gradilla de cobre de 300 mesh.

4. Resultados y discusión

4.1 Funcionalización

El hule butilo funcionalizado (figura 1) muestra una señal en 3398 cm^{-1} que nos indica un posible estiramiento del enlace OH del hidroxitempo y las flexiones OH fuera del plano se presentan en 761 cm^{-1} , otra señal en 1261 cm^{-1} que puede corresponder al estiramiento del enlace C-N-(C)₂ de la molécula del hidroxitempo unida a la cadena de hule butilo, también es posible que el estiramiento asimétrico del enlace C-N-C de la misma molécula nos de las señales en 1093 cm^{-1} . Pero también encontramos una señal extra en 1735 cm^{-1} que se atribuye a un grupo CO de la molécula de hidroxitempo luego de la pérdida de un hidrógeno en el enlace OH [^{12,13,14,15}].

4.2 Injerción

En los espectros de infrarrojo de los dos copolímeros (IC, IL) pudimos observar dos bandas en la región de los carbonilos, correspondientes al estiramiento simétrico y asimétrica de los anhídridos conjugados en la región de 1779 cm^{-1} y podemos decir que esto se debe a la presencia de anhídrido maleico en la molécula de hule butilo [⁶], las vibraciones de anhídridos muestran dos bandas debido a vibraciones de estiramiento del enlace O=C-O-C=O que pueden compararse con las que aparecen en nuestra muestra cerca de 1075 y 1029 cm^{-1} y 1075 cm^{-1} . La parte de estireno puede confirmarse con los sobretonos que aparecen entre 1800 a 2000 cm^{-1} , ver figura 1.

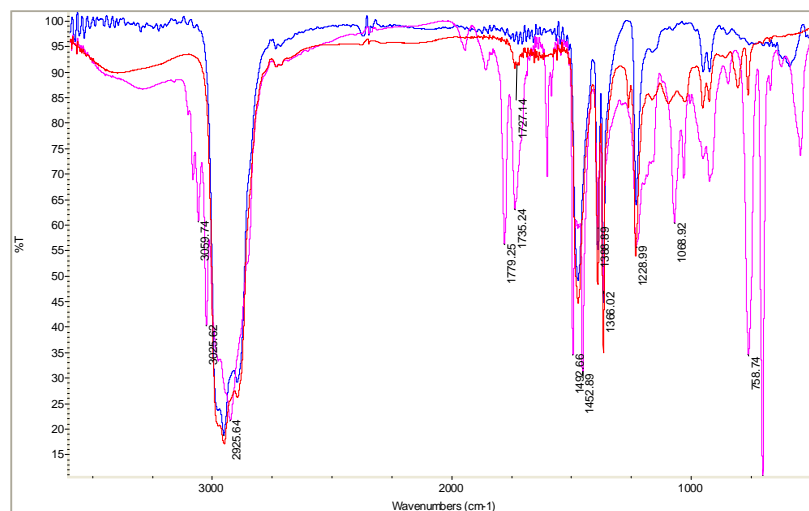


Fig. 1 Hule butilo puro (azul), Hule butilo funcionalizado con hidroxitempo (rojo), Hule butilo injertado IL (rosa).

4.3 Pesos moleculares (funcionalización e injercción)

Los resultados de pesos moleculares fueron obtenidos por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) usando estándares de poliestireno (tabla 1). El peso molecular del hule butilo funcionalizado disminuyó considerablemente respecto al hule butilo puro, suponemos que esto se debe a la degradación de polímero debido a la agitación a la que fue sometido durante la disolución y durante la reacción [16]. Al comparar los pesos moleculares de las muestras injertadas se observa un aumento en Mn y Mw en los dos copolímeros injertados respecto al hule butilo funcionalizado. La distribución de pesos moleculares del injerto largo fue menor que la del injerto corto aun cuando el Mn aumentó y esto se atribuye a que la reacción fue controlada por los nitroxidos [17,18].

Tabla 1. Resultados de pesos moleculares de hule butilo

	Mn	Mw	MWD
Butilo Puro	192025	462106	2.46
Butilo Funcionalizado	43632	98578	2.25
Butilo injerto corto (IC)	56670	156271	2.75
Butilo injerto largo (IL)	64279	146119	2.27

4. 4 Análisis de NMR (funcionalización e injerencia)

Las señales más relevantes en el análisis por ^1H NMR de la molécula de hule butilo son las siguientes: 5ppm que corresponde al enlace CH de la parte formada por el isopreno, 1.40 ppm que corresponden a los grupos metino (CH_2) del isobutileno y 1.10 ppm que son los metilos (CH_3) del isobutileno. Producto de la funcionalización aparecen nuevas señales en 2.10 ppm y cercanas a 7 ppm que corresponden a un enlace del hidroxitempo con la molécula del hule butilo. Las señales características del injerto de anhídrido maleico aparecen en 3 ppm y 3.5 ppm y corresponden a los metinos, las señales que aparecen en 7 ppm son características del anillo bencénico del poliestireno [¹⁹]

4.5 Análisis por STEM

Se analizaron muestras con 10 % en peso de organo-arcilla dispersadas en una matriz de hule butilo usando los dos copolímeros sintetizados como compatibilizantes. En ambos casos se observó la dispersión de la organo-arcilla sin llegar a observar una exfoliación completa de la misma, ver figura 3.

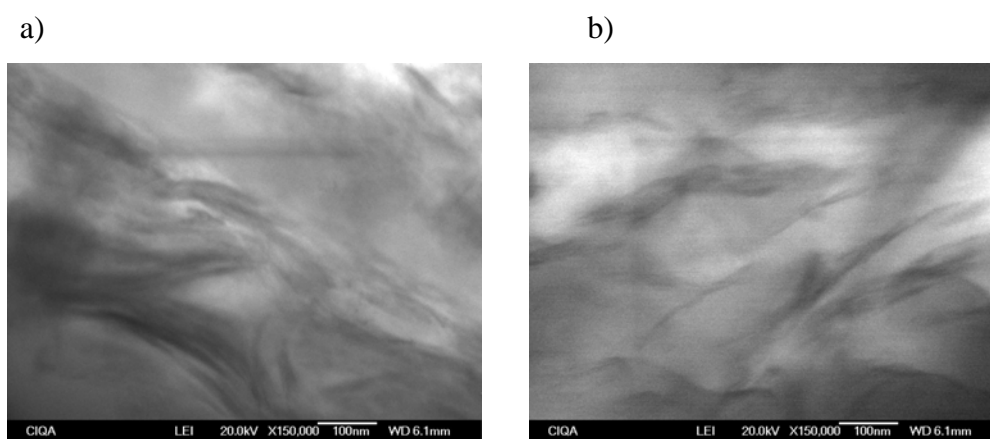


Fig. 3. a) mezcla de hule butilo-closita 20A usando IC como compatibilizante, b) mezcla de hule butilo-cloisita 20A usando IL como compatibilizante.

4. 6 Resistencia a la tensión

Al aumentar la cantidad de arcilla en la matriz de hule butilo se incrementó su resistencia a la tensión en todas las muestras respecto al hule butilo sin cargas como puede observarse en la tabla 2 en la que se muestra el esfuerzo máximo que oponen las mezclas. Las mezclas en las que se usó el compatibilizante IC mostraron que al aumentar la cantidad de relleno no se obtuvo un

incremento significativo en la propiedad de resistencia a tensión obteniendo mejores resultados en la mezcla con cantidad de carga intermedia. En las muestras con el compatibilizante IL podemos ver que hay un aumento en la resistencia tensil al aumentar la cantidad de arcilla. Las muestras en las que se usó compatibilizante tuvieron menor resistencia a la tensión y elongación mayor comparados con los materiales en los que no se usó compatibilizante, esto puede deberse a la presencia de poliestireno en el agente compatibilizante [20], sin embargo, en todos los casos la resistencia a la tensión fue mayor que la que presentó el hule butilo sin cargas.

Tabla 2. Resultados de prueba de tensión

Mezcla	Esfuerzo Max (psi)	Modulo 50%	Modulo 100%	Modulo 200%	Elongacion Max (%)
1	517.81	80.55	115.09	169.44	452.55
2	1644.93	92.18	121.84	162.85	681.34
3	2029.04	109.46	137.23	174.14	741.56
4	547.072	89.28	123.03	175.1	476.2
5	1809.87	96.32	125.51	164.74	703.52
6	1791.99	118.95	146.24	180.48	767.78
7	867.583	78.23	111.33	162	591.66
8	1355.75	89.91	122.82	169.7	718.63
9	1423.17	116.052	151.28	197.18	802.71
10	243.774	62.39	90.58	141.98	324.64

5. Conclusiones

Es posible obtener copolímeros injertados con varios niveles de injerto controlando la reacción por medio de NMP, para trabajos futuros se recomienda realizar las reacciones en una razón menor de 60% en peso de hule butilo respecto al solvente para tratar de evitar el rompimiento de cadenas y la baja en pesos moleculares. Es necesario buscar una alternativa para evitar el uso de estireno en la injercción del anhídrido maleico ya que el poliestireno puede causar una baja en las propiedades mecánicas de las mezclas.

6. Referencias

1. S. J. Ahmadi, et al., Journal of composite materials, vol 39, 745 (2005).
2. J. Kenny, et al., China-EU Forum on Nanosized Technology, Beijin, P.R. China, dec 2002.
3. H. A. Stretz, D. R. Paul, Polymer 47 (2006), 8527-8535.
4. T. C. Chung et al, Macromolecules, vol. 25, 4816 (1992).

5. T. C. Chung, M. Raate, et al., *Macromolecules*, Vol. 21, 1903 (1988)
6. Liu N. C., Baker W. E., Rssell K. E. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 41, 2285 (1990)
7. M. R. Thompson, C. Tzoganakis, et al., *Polymer Engineering and scienc*, vol. 38, 1694 (1998)
8. D. A. Shipp, *Journal of Macromolecular Science Part. C. Polymer Reviews*, 45, 17171 (2005)
9. T. C. Chung, W. Janvikul., et al, *Macromolecules*, Vol. 27, 26 (1994)
10. Florjanczyk, et al., *Journal of Polymer Sci.: Part A : Polymer Chemistry*, Vol. 27, 4099 (1989).
11. A. Brydon, et al., *Journal of Polymer Scienc: Polymer Chemistry Ed*, Vol. 11, 3255 (1973).
12. *Infrared spectral inerpretation, A Systematic Approach*, Brian Smith, CRC Press.
13. Silverstein
14. S. Yamashita, et al., *Journal of Polymer Science: Part A.: Polymer Chemistry*, vol. 31, 2437 (1993).
15. M. Pramanik, et al., *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 87, 2216 (2003)
16. J. D. Clay, et al., *Polymer Engineering and Science*, vol. 37, 789 (1997).
17. Matyjaszewski et al., *Journal of Appied Polymer Science*, vol 105, 3-13 (2007).
18. M. Georges, et al., *Macromolecules*, vol. 26, 2987 (1993)
19. E. Park, et al., *Journal of Polymer Science ; Part A : Polymer Chemistry*, Vol. 38, 2239 (2000).
20. J.H. Keskkula, D. R. Paul., *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 40. 183 (1990)