

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS DE PP/EVA/NANOARCILLA

M. Valera Zaragoza¹, E. Ramírez Vargas¹, F. J. Medellín Rodríguez², B. M. Huerta Martínez¹

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna 140 Saltillo, Coahuila, 25100, México. E-mail: valerazm@posgrado.ciqqa.mx

²CIEP-FCQ, UASLP, Av. Dr. Manuel Nava 6, Zona Universitaria San Luis Potosí, S.L.P., 78210, México.

1. Introducción

En los últimos años, los nanocompuestos preparados a partir de arcillas órgano-modificadas estructuradas en forma de nanoplacas (filosilicatos) y matrices poliméricas han sido de considerable interés. Esto es debido a la obtención de mejores propiedades mecánicas, térmicas y/o fisicoquímicas que las del polímero utilizado como matriz. La mejora en propiedades es consecuencia de la exfoliación de las nanoplacas en la matriz polimérica [1-3]. Uno de los principales polímeros estudiados por su aplicación industrial es el polipropileno (PP). En la obtención de nanocompuestos basados en este termoplástico y debido a su carácter apolar es necesario un agente compatibilizante como anhídrido maleíco que permita interacciones favorables entre las nanoplacas de la arcilla y las cadenas macromoleculares del polímero [4,5]. Sin embargo, se han obtenido nanocompuestos a partir de otra poliolefina como es el copolímero etilen acetato de vinilo (EVA) sin el requerimiento de agente compatibilizante, ya que los grupos polares en el acetato de vinilo hacen posible las interacciones del copolímero con las nanoplacas de la arcilla órgano-modificada [6,7]. Por otro lado, se han estudiado mezclas de diferentes polímeros para obtener materiales compuestos con propiedades específicas dependiendo de su aplicación. En algunos estudios, se ha demostrado que el copolímero de EVA actúa como un modificador de impacto para el polipropileno. Sin embargo, esta mezcla no es muy compatible [8,9]. Ramírez-Vargas y col., reportaron que la compatibilidad de la mezcla PP/EVA se incrementa si se utiliza un copolímero heterofásico de polipropileno-(etileno-propileno) (PP-EP) en lugar del homopolímero de polipropileno. El copolímero de PP-EP permite interacciones intermoleculares con el EVA debido a los segmentos etilénicos presentes en ambos copolímeros [10,11].

En el presente trabajo se reporta la obtención y caracterización de nanocompuestos de PP-EP/EVA/Nanoarcilla deduciendo que el copolímero de EVA puede interaccionar con nanoplacas de arcillas órgano-modificadas debido a las características polares del acetato de vinilo y al mismo tiempo compatibilizar en cierto grado con el copolímero heterofásico de PP-EP.

2. Parte Experimental

2.1. Materiales

El copolímero heterofásico de PP-EP fue proporcionado por Montell Polyolefins Inc. (índice de fluidez de 4.0 dg/min y densidad de 0.90 g/cm³) y el copolímero de EVA de Du Pont Inc. (índice de fluidez de 8.0 dg/min y densidad de 0.94 g/cm³). Se utilizaron cuatro arcillas de Montmorillonita, proporcionadas por Southern Clay; una sin modificar y tres modificadas orgánicamente denominadas: cloisite Na⁺ (sin modificante), cloisite 15A (modificante; dimetil ditallowhidrogenado amonio cuaternario), cloisite 20A

(modificante; dimetil ditallowhidrogenado amonio cuaternario) y cloisite 30B (modificante; metil tallow bis-2 hidroxietil amonio cuaternario). Cloisite 15A y cloisite 20A difieren únicamente en la concentración de modificador orgánico, siendo 125 meq/100 g de arcilla para cloisite 15A y 95 meq/100 g de arcilla para cloisite 20A.

2.2. Preparación de Nanocompuestos

Los nanocompuestos fueron obtenidos por mezclado en fundido. Se utilizó un extrusor doble husillo corrotatorio. Primeramente, se prepararon mezclas de EVA/Arcilla a 130 °C, posteriormente en un segundo ciclo de mezclado a 190 °C se obtuvieron los nanocompuestos de PP-EP/(EVA/Arcilla). Previo al mezclado los materiales fueron secados a 60 °C durante 3 horas. Las mezclas de EVA/Arcilla fueron preparadas a concentraciones de 4, 6 y 8 % en peso de arcilla y el barrido de composición de PP-EP/EVA fue de 90/10, 80/20, 60/40, 40/60 y 30/70. Los materiales una vez mezclados fueron moldeados en placas por compresión a 110-120 °C para las mezclas EVA/Arcilla y 170-180 °C para PP-EP/(EVA/Arcilla) y moldeados por inyección en probetas de acuerdo a normas ASTM para las pruebas mecánicas.

2.3. Caracterización

Los patrones de Difracción de Rayos-X (WAXD) se obtuvieron utilizando un difractómetro Siemens D-5000 con un generador de radiación de $\text{CuK}\alpha$ con filtro de Ni.

Los termogramas por análisis termogravimétrico (TGA) fueron obtenidos utilizando un analizador termogravimétrico DuPont Instruments. Estos se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min desde 20 a 600 °C bajo atmósfera de nitrógeno y de 600 a 800 °C bajo atmósfera de oxígeno.

Las pruebas mecánicas fueron realizadas en un equipo de pruebas universal Instron bajo las normas ASTM D-638M.

3. Resultados

Las características estructurales de los nanocompuestos EVA/Arcilla y PP-EP/(EVA/Arcilla) fueron determinadas por difracción de rayos-X. La Figura 1 muestra los patrones de difracción de las mezclas de EVA con las diferentes arcillas. En el difractograma del inciso a) se observa que la mezcla EVA/MMTNa⁺ no presenta alguna modificación estructural, lo cual indica que sin modificador orgánico no es posible obtener estructuras intercaladas. En el difractograma del inciso b) se observa la formación de un nuevo patrón de difracción en la mezcla EVA/C15A, donde el espaciado intercapa d_{001} (espacio entre las placas o capas de la arcilla) correspondiente a 37.54 Å es ligeramente mayor en un 12 % en comparación con aquel de la arcilla órgano-modificada (33.56 Å). Sin embargo, en el difractograma del inciso c) se observa que el pico de difracción correspondiente a la distancia intercapa de la mezcla EVA/C20A equivalente a 39.85 Å está desplazada en un 70 % en comparación con la arcilla que lo forma, cuya distancia es equivalente a 23.86 Å. Esto indica la presencia de intercalación y parcial exfoliación de las nanoplacas en la matriz polimérica. Como se puede observar, la concentración del modificador orgánico en la arcilla influye sobre el grado de intercalación, la arcilla cloisite 15A contiene mayor concentración de modificador y esto provoca un impedimento para que las cadenas macromoleculares del EVA interaccionen con la superficie de las nanoplacas. Por su parte, la arcilla cloisite

30B provoca un comportamiento contrario al esperado observado en el difractograma del inciso d), donde la distancia intercapa de la mezcla EVA/C30B fue menor que la de la arcilla sola. Este comportamiento puede adjudicarse a la mayor capacidad polar de la arcilla provocando mayor afinidad de las nanoplacas consigo mismas que con las cadenas poliméricas o bien a la degradación rápida del modificante orgánico durante el proceso de mezclado como lo reportan Zanetti y col. [12]. Cuando el nanocompuesto de EVA/C20A fue mezclado con PP-EP se observaron pequeños cambios en la estructura intercalada determinada por difracción de rayos-X, indicando que las nanoplacas de la arcilla permanecen interaccionando con el copolímero de EVA como consecuencia de su capacidad polar y no con el PP-EP.

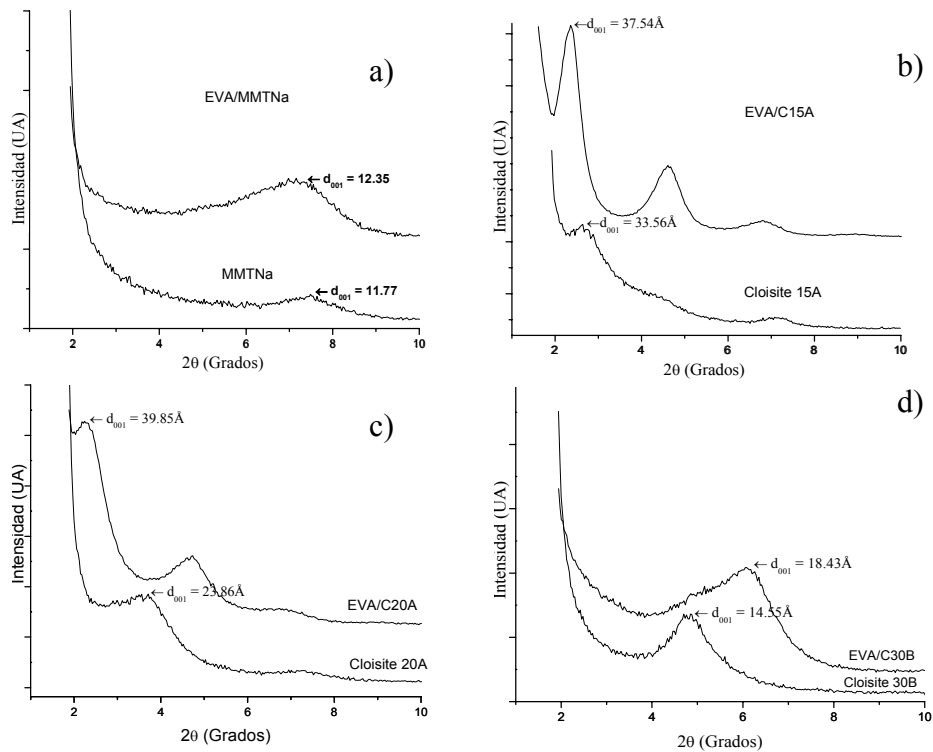


Fig. 1. Patrones de difracción de: a) arcilla sin modificante (MMTNa) y mezcla EVA/MMTNa; b) cloisite 15A y mezcla EVA/C15A; c) cloisite 20A y mezcla EVA/C20A y d) cloisite 30B y mezcla EVA/C30B.

El comportamiento térmico del nanocompuesto EVA/C20A determinado mediante análisis termogravimétrico a concentraciones de arcilla de 4, 8 y 12% en peso es mostrado en la Figura 2. La estabilidad térmica del polímero fue mayor a menores concentraciones de arcilla, debido a que las nanoplacas están mejor dispersadas en la matriz. Esto establece que a mayor grado de intercalación y exfoliación de las nanoplacas en la matriz polimérica mayor es la estabilidad térmica del material. El comportamiento en las propiedades mecánicas, específicamente en el módulo de Young de los nanocompuestos PP-EP/(EVA/C20A) a diferentes composiciones de PP-EP/EVA y concentraciones de 4, 6 y 8 % en peso arcilla en el EVA se muestra en la Figura 3. El incremento del modulo por arriba del 15% indica la mejora de este propiedad en los nanocompuestos obtenidos.

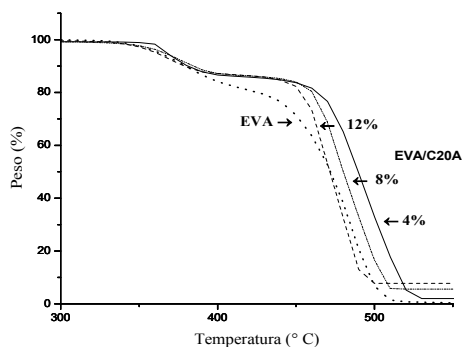


Fig. 2. Termogramas del nanocompuesto de EVA/C20A a concentraciones de 4, 8 y 12% en peso de arcilla.

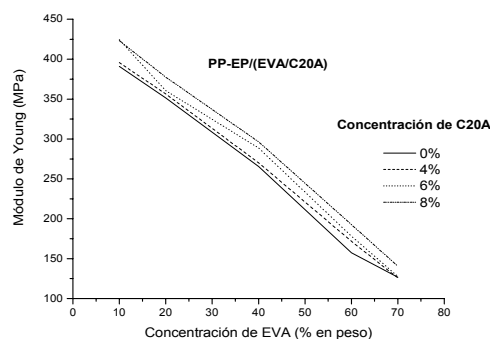


Fig. 3. Módulo de Young de los nanocompuestos de PP-EP/(EVA/C20A) a diferentes composiciones de PP-EP/EVA y a concentraciones de 4, 6 y 8 % de C20A.

4. Conclusiones

Se obtuvieron nanocompuestos intercalados-exfoliados con la arcilla cloisite 20A. Donde los grupos polares en el EVA permiten las interacciones favorables con la superficie de las nanoplacas. Se mejoró la estabilidad térmica del EVA, observándose que las placas de la arcilla dispersadas en la matriz polimérica protegen al polímero de la degradación térmica y que la concentración de la arcilla influye sobre este comportamiento. El módulo de Young fue incrementado, lo cual establece que las placas inorgánicas provocan el aumento de la rigidez del polímero o de la mezcla PP-EP/EVA.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONACYT la beca otorgada a Mario Valera Zaragoza durante este trabajo.

Referencias

- [1] LeBaron P, Wang Z, Pinnavaia T. J. *Applied Clay Science* 1999;15:11-29.
- [2] Alexandre M, Dubois P. *Materials Science and Engineering* 2000;28:1-63.
- [3] Sinha R. S, Okamoto M. *Progress Polymer Science* 2003; article in press.
- [4] Kawasumi M, Hasegawa N, Kato M, Usuki A, Okada A. *Macromolecules* 1997;30:6333-6338.
- [5] Hasegawa N, Kawasumi M, Kato M, Usuki A, Okada A. *Journal of Applied Polymer Science* 1998;67:87-92.
- [6] Alexandre M, Beyer G, Henrist C, Cloots R, Rulmont A, Jerome R, Dubois P. *Macromolecular Rapid Communication* 2001;22:643-646.
- [7] La Mantia F. P, Lo Verso S, Tzankova D. N. *Macromolecular Materials and Engineering* 2002;287:909-914.
- [8] Gupta A.K, Ratnam B.K, S. K.R. *Journal Applied Polymer Sci* 1992;45:1303-1312.
- [9] Gupta A.K, Ratnam B.K, Srinivasan K.R. *Journal Appl Polym Sci* 1992;46:281-293.
- [10] Ramírez-Vargas E, Medellín-Rodríguez F. J, Navarro-Rodríguez D, Avila-Orta C. A, Solís-Rosales S. G, Lin J. S. *Polymer Engineering Science* 2002;42:1350-1358.
- [11] Ramírez-Vargas E, Navarro-Rodríguez D, Medellín-Rodríguez F. J, Huerta-Martínez B. M, Avila Orta C. A, Palacios-Mezta M. *Internacional Journal of Polimeric Materials* 2002;51:485-496.
- [12] Zanneti M, Camino G, Tomann R, Mülhaupt R. *Polymer* 2001;42:4501-4507.