

COMPORTAMIENTO MORFOLÓGICO Y VISCOELÁSTICO DE NANOCOMPUESTOS DE PP/EVA/NANOARCILLA

M. Valera Zaragoza¹, E. Ramírez Vargas^{1*}, F. J. Medellín Rodríguez², M. Lozano Estrada¹

^{1*} Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna 140 Saltillo, Coahuila, 25100, México.
evargas@ciqa.mx

² Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas/UASLP

Abstract– En el presente trabajo se discute el estudio de las características morfológicas y viscoelásticas de un nanocompuesto ternario obtenido a partir de un copolímero heterofásico de polipropileno (PP-EP), EVA y una arcilla órgano-modificada denominada C20A. Se obtuvieron productos con propiedades favorables sin el requerimiento de agente compatibilizante. Los nanomateriales mostraron una parcial exfoliación de las láminas de la arcilla sobre partículas de EVA dispersadas en la matriz de PP-EP. El modulo de almacenamiento, la temperatura de transición vítrea (Tg) y la temperatura de deflexión bajo carga (HDT) se incrementaron en función del contenido de arcilla en los nanocompuestos. En el sistema complejo PP-EP/EVA/C20A bajo ciertas composiciones, las Tg's de PP-EP y EVA se aproximaron, estableciendo con ello una mejora en la compatibilidad del sistema. En conclusión, se comprueba que las interacciones de EVA con la arcilla favorecen la dispersión de las nanoplacas reforzando al sistema ternario y las características del PP-EP mejoran la compatibilidad con el EVA.

Introducción

Los nanocompuestos polímero-nanoarcilla son convenientemente estudiados debido a la mejora en sus propiedades físicas, mecánicas y térmicas, como consecuencia de la dispersión de las láminas de la arcilla sobre una matriz polimérica. El cambio morfológico en una matriz polimérica provocado por la inclusión de arcillas órgano-modificadas afecta las propiedades viscoelásticas del polímero. El efecto dependerá del grado de exfoliación y características del polímero. La arcilla funciona como un buen reforzante de la matriz polimérica. El grado de intercalación o exfoliación de las nanoplacas se ve reflejado en el incremento del modulo de almacenamiento. Hasegawa y colaboradores¹⁻² observaron incrementos en el modulo al aumentar el contenido de arcilla en nanocompuestos de polipropileno. Fornes y Paul³ estudiaron las propiedades mecánicas dinámicas de nanocompuestos de nylon 6. Ellos reportaron que el incremento de arcilla aumenta el modulo de almacenamiento, pero el reforzamiento es mayor después de la transición vítrea (Tg). Los nanocompuestos basados en polipropileno, han sido estudiados debido principalmente a la importancia industrial de esta poliolefina. Los trabajos reportados mencionan que para obtener estos nanocompuestos se requiere utilizar un agente compatibilizante⁴⁻⁵. Por otro lado, las mezclas de polímeros que muestran un cierto grado de compatibilidad han favorecido la obtención de materiales con propiedades convenientes de uso. Ramírez y colaboradores⁶⁻⁷ estudiaron los sistemas mezclados de PP/EVA y PP-EP/EVA reportando transformaciones morfológicas en función del contenido de EVA, donde, la morfología de la fase dispersa cambia de partículas esféricas a dominios elongados. Este fenómeno de coalescencia favoreció la compatibilidad en el sistema. Los mejores resultados se obtuvieron con el copolímero heterofásico PP-EP debido a las interacciones ocurridas entre el EP y el EVA. En base a los resultados favorables de compatibilidad obtenidos con el PP-EP y suponiendo interacciones polares del EVA con una arcilla órgano-modificada, en el presente trabajo se discute el comportamiento morfológico de nanocompuestos ternarios de PP-EP/(EVA/C20A) obtenidos sin el requerimiento de agente compatibilizante y su efecto en las propiedades viscoelásticas del sistema.

Sección Experimental

Materiales

Se utilizó un copolímero heterofásico de PP-EP de Montell Polyolefins Inc. con índice de fluidez de 4.0 dg/min y una densidad de 0.9 g/cm³. El contenido de etileno fue del 8 % en peso. El copolímero de EVA fue de Du Pont Inc. con un índice de fluidez de 8.0 dg/min y una densidad de 0.94 g/cm³. El contenido de acetato de vinilo (VA) fue de 18 % en peso. La arcilla modificada orgánicamente con dimetil ditallowhidrogenado amonio cuaternario denominada Cloisite 20A fue proporcionada por Southern Clay Inc.

Preparación de los Nanocompuestos

Para la obtención de los nanocompuestos se utilizó un extrusor doble husillo corrotatorio marca Werner and Pfleiderer (ZSK-30). Las mezclas de EVA con cloisite 20A fueron preparadas con 4, 6 y 8 % en peso de arcilla. Estas preparaciones fueron posteriormente mezcladas con PP-EP. El extrusor fue operado a 130 °C para las mezclas EVA/C20A y 190 °C para las mezclas de PP-EP/(EVA/C20A). Antes del mezclado, los materiales fueron secados a 60 °C durante 3 horas. Las mezclas fueron preparadas al 10, 20, 40, 60 y 70 % en peso de EVA. Los nanocomposites obtenidos fueron pelletizados y moldeados por inyección en una maquina de moldeo por inyección Battenfeld (BA 750 CDK) para la obtención de probetas estandarizadas.

Técnicas de Caracterización

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión fueron obtenidas con un microscopio electrónico de transmisión Jeol 1200-EXII con un voltaje de aceleración de 60 kV. Secciones ultradelgadas con un espesor de aproximadamente 70 nm fueron preparadas criogénicamente a -90 °C con un ultra-micrótopo (Ultracut Leica EMFCS) equipado con una cuchilla de diamante.

Las imágenes morfológicas de las fases fueron obtenidas en un microscopio electrónico de barrido EDAX con LEAP detector modelo Topcon sm-510 a 15 kV.

Las propiedades viscoelásticas fueron determinadas en un analizador mecánico dinámico DMA modelo 983 de TA Instruments acoplado con un contenedor de nitrógeno líquido modelo LNCA. Los parámetros utilizados fueron: frecuencia de 0.1 Hz, amplitud de oscilación menor a 0.5 mm, velocidad de 5 °/min y barrido de temperatura de -80 a 80 °C.

Resultados y Discusión

Como una consecuencia de la inmiscibilidad del copolímero de EVA con el copolímero de PP-EP, durante el proceso de mezclado ocurre la formación de dos fases, independientemente de la arcilla. La fase de EVA puede existir en forma de partículas relativamente esféricas o elongadas, dependiendo de la relación de los dos componentes durante el mezclado y de la compatibilidad alcanzada en el sistema. La Figura 1a muestra la micrografía del nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A) con 20 % de EVA y 0.8 % de C20A. Consiste de partículas con un diámetro promedio de 0.30 a 0.45 µm distribuidas homogéneamente en la matriz de PP-EP. Como se observa en la Figura 1b, al incrementar el contenido de EVA y por consecuencia la concentración de arcilla (40 % de EVA y 1.6 % de C20A) las partículas comienzan a coalescer durante el proceso de mezclado, cambiando de partículas esféricas a dominios elongados con una longitud mayor a 1.5 µm. La coalescencia de partículas ha sido reportada como una morfología favorable a la compatibilidad entre los polímeros inmiscibles⁷⁻⁸. Este fenómeno puede ocurrir debido a las interacciones entre las especies etilénicas de ambos polímeros y a la disminución de la distancia inter-partícula como efecto de la concentración de EVA. La Figura 2 muestra la morfología por TEM del nanocompuesto con 40 % de EVA y 2.4 % de C20A. Las nanoplacas se encuentran dentro de los dominios de EVA como efecto de las interacciones polares *acetato de vinilo-arcilla*.

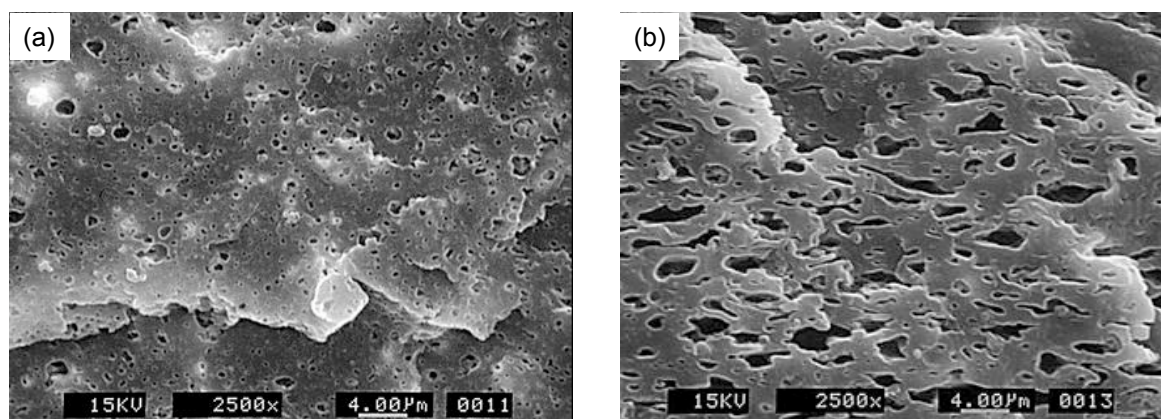


Figura 1. SEM de PP-EP/(EVA/C20A): (a) 20 % EVA y 0.4 % de C20A, (b) 40 % de EVA y 1.6 % de C20A.

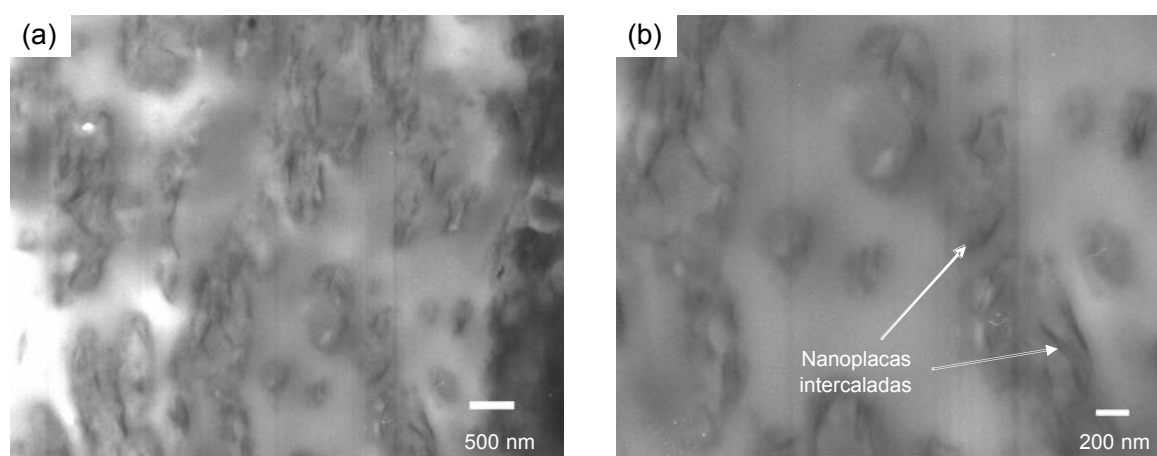


Figura 2. Micrografías por TEM de PP-EP/(EVA/C20A): (a) con 40 % de EVA y 2.4 % de arcilla, (b) magnificación.

La arcilla le proporciona rigidez al nanocompuesto, incrementando el módulo elástico tal como se observa en la Figura 3a donde al 40 % de EVA el módulo se incrementa al agregar C20A. Este incremento es mayor al 2.4 % en peso de C20A en comparación con 1.6 y 3.2 %. Esto podría deberse al mejor grado de exfoliación de las nanoplasmas alcanzado a esta concentración. En la mezcla sin arcilla, la temperatura de transición vítrea (T_g) de los componentes sufren cambios en ciertas concentraciones de EVA (a partir del 20 %) como se muestra en la Figura 3b. Esto implica un incremento de la compatibilidad debido a interacciones EP-EVA. La Figura 4 muestra la $\tan \delta$ del sistema ternario con 40 y 70 % de EVA en función del contenido de C20A. En ausencia de C20A (ver Figura 4a), se observan las transiciones correspondientes a la movilidad inicial de las cadenas de EP-EVA y de PP. Con la inclusión de la arcilla, la primera transición desaparece. Esto podría deberse a dos fenómenos importantes ocurridos en el sistema: 1. Existe una mejora en la compatibilidad debido a interacciones intermoleculares entre el etileno del PP-EP y el etileno del EVA y 2. Existen interacciones polares entre la superficie de las nanoplasmas y el acetato de vinilo del EVA, lo cual provoca el confinamiento de las cadenas de EVA dentro de las galerías de la arcilla. Si una cadena de EVA interacciona con el EP y a la vez se encuentra en las galerías, es posible entonces, que el EP también se vea afectado por el fenómeno de intercalación, donde las nanoplasmas le impiden la libertad de movimiento. En la Figura 4b la arcilla desplaza la T_g del EVA hacia mayores temperaturas, cambiando de -14.26 a -2.33 °C como consecuencia de la restricción de las cadenas del EVA cuando se encuentran intercaladas en las nanoplasmas. El comportamiento no varía considerablemente al modificar el contenido de arcilla.

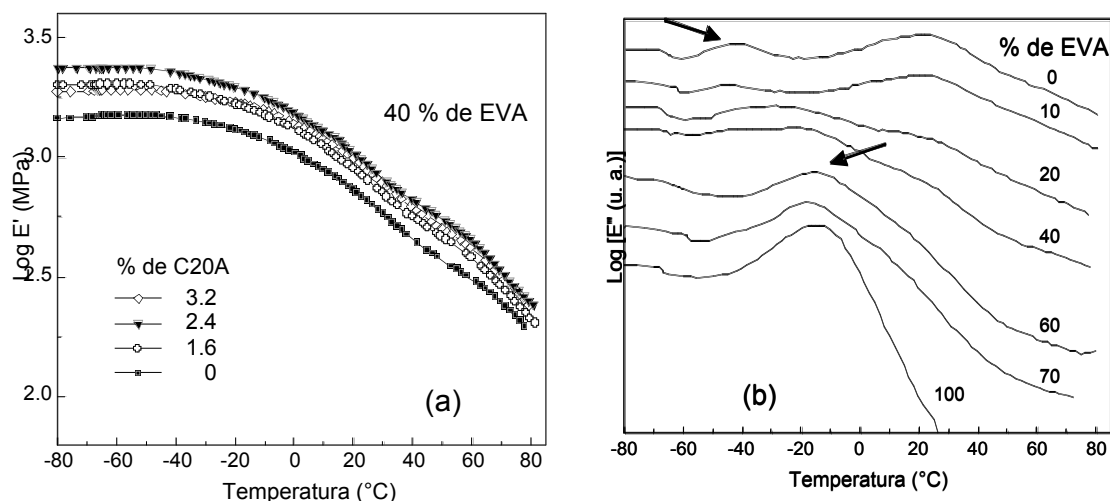


Figura 3. (a) Módulo elástico de PP-EP/(EVA/C20A), (b) Módulo de pérdida de PP-EP/EVA.

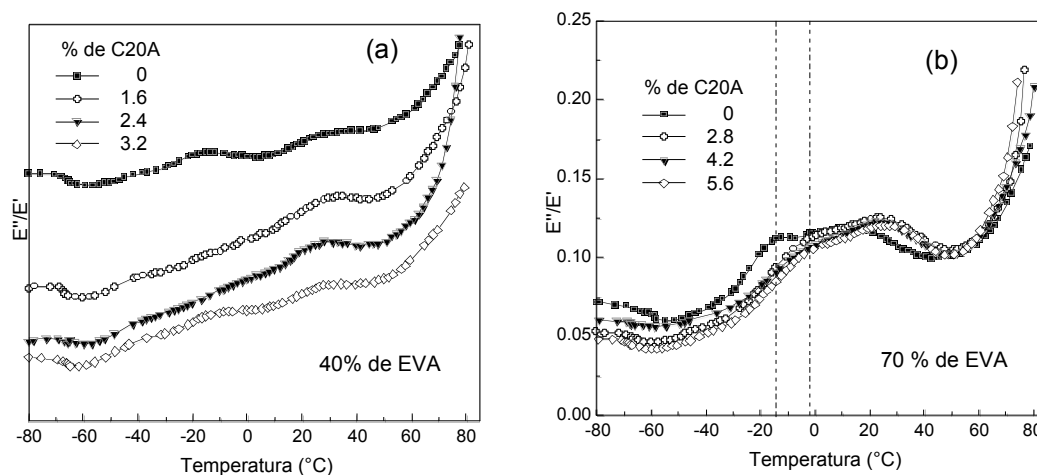


Figura 4. $\tan \delta$ de PP-EP/(EVA/C20A) en función del contenido de arcilla: (a) 40 y (b) 70 % de EVA.

La Temperatura de deflexión bajo carga (HDT) obtenida a partir del modulo elástico se incrementó con la adición de arcilla. La Figura 5 muestra el comportamiento de esta propiedad en el nanocompuesto ternario en función del contenido de EVA. La HDT para el EVA puro es mucho menor que la de PP-EP debido a sus características elastoméricas, por ello, la tendencia es decreciente. Sin embargo, la arcilla le proporcionó incrementos considerables de esta propiedad al sistema mezclado. Los porcentajes obtenidos de la HDT están descritos en la Tabla 1. El contenido de arcilla esta en función de la concentración de EVA.

Tabla 1. Incremento porcentual de la HDT de PP-EP/(EVA/C20A) en función de C20A y de EVA.

% C20A	% de EVA				
	10	20	40	60	70
4	15	44	59	154	388
6	15	74	98	488	347
8	19	65	88	274	429

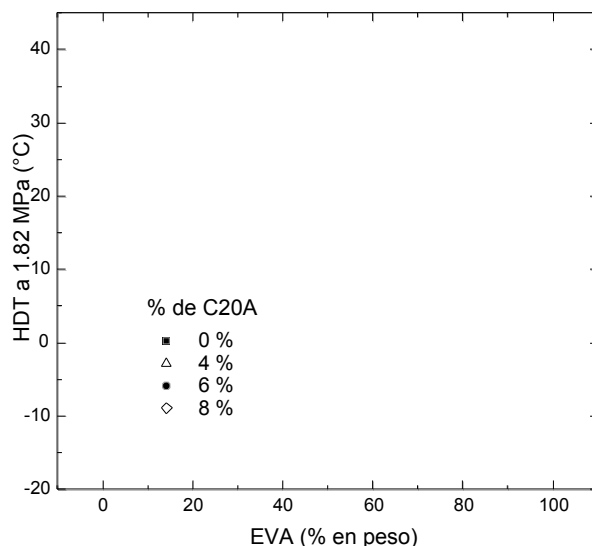


Figura 5. HDT a 1.82 MPa de PP-EP/(EVA/C20A) en función del contenido de EVA y de arcilla.

Conclusiones

La morfología del sistema ternario PP-EP/(EVA/C20A) se afecta con el incremento de EVA cambiando de partículas esféricas a dominios elongados a partir del 40 % de EVA. La coalescencia se explica en base a dos fenómenos, el de interacciones EP-EVA y el de disminución de la distancia inter-partícula. La arcilla se localiza dentro de los dominios de EVA, como consecuencia de las interacciones polares *polímero-arcilla*. El módulo elástico se incrementa con la adición de arcilla, pero no necesariamente en función del contenido, sino del grado de intercalación y/o exfoliación de las nanoplacas. Las transiciones vítreas (T_g) de los componentes tienden a cerrarse a concentraciones mayores al 20 % en peso de EVA, lo que implica una mejora de la compatibilidad en el sistema. La HDT aumenta considerablemente en todas las concentraciones de arcilla.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al CONACYT por el apoyo para realizar este estudio a través de los proyectos SEP-2003-C02-43983 y U40177-Y. Agradecemos también a Josefina Zamora Rodríguez y a Blanca Huerta Martínez.

Referencias

1. N. Hasegawa; M. Kawasumi; M. Kato; A. Usuki; A. Okada *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 67, 87.
2. N. Hasegawa; H. Okamoto; M. Kato; A. Usuki *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 78, 1918.
3. T.D. Fornes; D.R. Paul *Polymer* 2003, 44, 4993.
4. M. Kato; A. Usuki; A. Okada *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 66, 1781.
5. M. Kawasumi; N. Hasegawa; M. Kato; A. Usuki; A. Okada *Macromolecules*. 1997, 30, 6333.
6. E. Ramírez-Vargas; D. Navarro-Rodríguez; F.J. Medellín-Rodríguez; B.M. Huerta-Martínez; J.S. Lin *Polym. Eng. Sci.* 2000, 40, 10, 2241.
7. E. Ramírez-Vargas; F.J. Medellín-Rodríguez; D. Navarro-Rodríguez; C.A. Avila-Orta; S.G. Solís-Rosales; J.S. Lin *Polym. Eng. Sci.* 2002, 42, 6, 1350
8. S. Thomas; A. George *Eur. Polym. J.* 1992, 28, 11, 1451.