

MEZCLAS DE POLÍMEROS PREPARADOS CON IONÓMEROS DE POLIETILENO QUE CONTIENEN METALES ALCALINOS

J. C. Sánchez Arana¹, M. Rabelero Velasco², S. M. Nuño Donlucas^{2*}

¹ Departamento de Química, ² Departamento de Ingeniería Química, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías (CUCEI), Universidad de Guadalajara, Boulevard. M. García Barragán #1451, C. P 44430, Guadalajara Jalisco, México, gigio@cencar.udg.mx.

INTRODUCCION

Los ionómeros son un tipo particular de polímeros en los que coexisten dos tipos de enlaces químicos: (i) los covalentes (típicos de moléculas hidrocarbonadas) y, (ii) los iónicos (presentes en una gran variedad de moléculas inorgánicas que contienen metales). La coexistencia en una sola molécula de dos tipos distintos de enlaces químicos de naturaleza diferente, confiere a los ionómeros una serie de propiedades únicas cada vez más apreciadas a nivel comercial. En los ionómeros el comportamiento mecánico no solo se ve influenciado por el tipo de ión, si no también por el grado de coordinación del catión metálico (Comstock, 1986).

El poli(etileno-*co*-ácido acrílico) es un elastómero que exhibe una elongación elástica apreciable. Los ionómeros a base de polietileno tienen características fisicoquímicas que dependen del tipo de metales incluidos en su estructura.

Debido a que los ionómeros contienen un pequeño número de grupos iónicos incorporados químicamente a la matriz hidrocarbonada, han sido usados como compatibilizantes de mezclas de polímeros inmiscibles. Los ionómeros incrementan una amplia variedad de propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas y de resistencia química tanto de mezclas miscibles como inmiscibles de polímeros. Esto ha provocado un creciente interés en estos polímeros, el cual ha sido más patente a partir de la década de los ochenta. Esto se refleja en el crecimiento de su consumo (cerca al 10% anual), muy superior al 3% que experimentan los plásticos comunes (Hara, 1994).

En particular los ionómeros se pueden mezclar con otros ionómeros, con polímeros polares y con una gran variedad de polímeros termoplásticos (Salamone, 1999).

METODOLOGÍA

Para sintetizar los ionómeros usados en este trabajo, se usó poli(etileno-*co*-ácido acrílico) (PEAA) e hidróxidos de varios metales como sodio, litio, potasio rubidio y cesio. La síntesis se realizó por neutralización de grado variable (100, 80, 60, 40 y 20%) del PEAA. Dicha neutralización se llevó a cabo por disolución, usando como solventes THF grado HPLC (de Golden Bell) para el polímero y metanol al 99.9 % de pureza para los hidróxidos. El producto de la neutralización, se evaporó durante 24 horas a temperatura ambiente (25 °C) y posteriormente, se elaboró el solvente residual durante 48 horas a 50 °C en un horno con circulación de aire.

Los ionómeros se caracterizaron por calorimetría diferencial de barrido y espectroscopia de infrarrojo. Así se obtuvo una serie de espectros de infrarrojo en un equipo Spectrum One de Perkin Elmer. Los espectros se obtuvieron con una resolución de 2 cm⁻¹ realizándose 100 barridos por espectro. Las muestras fueron preparadas mediante disolución en THF (preparando soluciones con una concentración de 0.02 g/mL). Posteriormente, unas gotas de esta disolución se depositaron sobre pastillas de KBr. Finalmente, se obtuvo una película polimérica por evaporación del solvente a 60 °C.

Los ionómeros se analizaron también en un calorímetro diferencial de barrido de TA Instruments (Q100) previamente calibrado con indio. Se reportan los datos de un segundo barrido obtenido a una velocidad de 10 °C/min. Los valores de la temperatura de transición vítrea (T_g) se estimaron usando el criterio del punto de inflexión.

Las pruebas de tracción (tensión unidireccional) fueron realizadas a temperatura ambiente (22 ± 5 °C) con una velocidad de deformación de 5 mm/min en una máquina de pruebas universales (UNITED) modelo SFM 10.

Los ionómeros de poli(etileno-*co*-ácido acrílico) usados para preparar las mezclas que contenían un catión de litio, sodio, potasio, rubidio o cesio, preparados por neutralización del 100%. Para lograr la total disolución de los componentes, se usó una mezcla de solventes de metanol:THF (2:1 V/V) a los porcentajes de mezcla de interés. Posteriormente la mezcla se sometió a un proceso de evaporación por 24 horas a temperatura ambiente (25 °C) y la eliminación de solvente residual se realizó por 48 horas a 50 °C en un horno con circulación de aire.

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos siguiendo la misma técnica descrita anteriormente para los ionómeros puros. Las mezclas de los ionómeros fueron analizadas en un calorímetro diferencial de barrido de TA Instruments (Q100). Se reportan los datos de un tercer barrido obtenido a una velocidad de 10 °C/min. Los valores de las temperaturas de transición vítrea se estimaron usando el criterio del punto de inflexión.

RESULTADOS Y DISCUSION

El módulo de Young en el caso de los ionómeros, se incrementa, debido a la formación de los agrupamientos iónicos, al ir aumentando el porcentaje de neutralización. Esto fue detectado para los ionómeros que contienen cationes de cesio, potasio o rubidio, adquieren nuevas propiedades mecánicas. En la tabla 1 se muestran los valores obtenidos para los módulos de Young de los ionómeros de potasio preparados a diferentes porcentajes de neutralización. En esta tabla, se listan también los valores de la tenacidad de dichos ionómeros los cuales disminuyen conforme aumenta el porcentaje de neutralización.

Tabla 1. Propiedades mecánicas de los ionómeros que contienen potasio preparados con diferentes porcentajes de neutralización.

% Neutralización de PEAK	Tenacidad (MPa)	Ruptura		Módulo de Young (MPa)
		Punto de Def (%)	Esf(MPa)	
100	274.75	40	6.69	145
80	259.46	39	4.64	120
60	188.67	52	2.87	110
40	368.89	81	5.22	90
20	499.89	93	3.09	80
PEAA puro	552.33	151	4.49	33

De manera similar, la existencia de agrupamientos iónicos en la matriz de los ionómeros afecta la temperatura de transición vítrea aumentando su valor conforme aumenta el contenido iónico. En la Tabla 2 se muestran los valores de las temperaturas de transición vítrea de los ionómeros que contienen litio, sodio, potasio, rubidio o cesio preparados con diferentes porcentajes de neutralización.

Tabla 2. Temperaturas de transición vítrea de los ionómeros de polietileno con diferentes porcentajes de neutralización.

% Neutralización	T _g PEALi (°C)	T _g PEANa (°C)	T _g PEAK (°C)	T _g PEARb (°C)	T _g PEACs (°C)
100	32	33	27	26	26
80	32	33	24	26	24
60	28	31	24	25	24
40	25	30	18	23	23
20	20	24	17	15	22
0	3	3	3	3	3

El análisis por DSC es uno de los métodos más convenientes para determinar la miscibilidad en mezclas de polímeros. En la tabla 3 se muestran las temperaturas de transición vítrea de la PEOx, los ionómeros puros y de sus mezclas, especificando las distintas composiciones. Para preparar las mezclas se usaron ionómeros con el 100 % de neutralización.

Tabla 3. Temperaturas de transición vítrea de los ionómeros de polietileno, PEOx y de sus mezclas.

% de PEOx en la mezcla	PEALi/PEOx T _g (°C)	PEANa/PEOx T _g (°C)	PEAK/PEOx T _g (°C)	PEARb/PEOx T _g (°C)	PEACs/PEOx T _g (°C)
100	60	60	60	60	60
80	54	58	24 56	47	69
60	52	58	25 52	19 46	59
40	51	55	50	23 32	55
20	36	54	37	32	50
0	28	32	27	26	26

En la Figura 1 se muestran los termogramas obtenidos por DSC de las mezclas de PEOx/PEAK. Aquí se puede observar la presencia de una ventana de inmiscibilidad la cual se detecta por la existencia de dos temperaturas de transición vítrea.

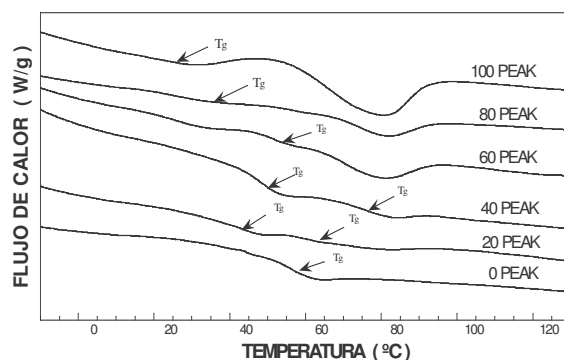


Figura 1. Curvas calorimétricas de las mezclas de PEOx/ PEAK en el intervalo de composiciones de 0 a 100% PEAK.

En la tabla 4 se muestran las temperaturas de transición vítrea del P4VPh-co-2HEMA, los ionómeros puros y de sus mezclas. En esta tabla se lista el contenido de P4VPH-co-2HEMA en las mezclas. Otra vez se usaron ionómeros previamente neutralizados al 100 %.

Tabla 4. Temperaturas de transición vítrea de los ionómeros de polietileno, P4VPh-co-2HEMA y de sus mezclas.

% P4VPh-co-2HEMA	PEALi/P4VPh T _g (°C)	PEANa/P4VPh T _g (°C)	PEAK/P4VPh T _g (°C)	PEARb/P4VPh T _g (°C)	PEACs/P4VPh T _g (°C)
100	127	127	127	127	127
80	112	126	78 127	76 122	49 119
60	106	121	78 127	76 126	27 118
40	75	112	30	29	24
20	72	30	30	28	23
0	28	32	27	26	26

CONCLUSIONES

Las conclusiones de este trabajo se presentan a continuación:

- El incremento en el módulo de Young al ir aumentando el porcentaje de neutralización sugiere que los ionómeros tienen una fase amorfa más rígida que la del PEAA puro.
- La tenacidad también sufre cambios, al aumentar el porcentaje de neutralización los ionómeros se hacen más tenaces.
- Espectros de IR (no presentados aquí) muestran que la banda del grupo carbonilo del PEAA, disminuye conforme aumenta el grado de neutralización y a su vez se intensifica la banda de vibración de los grupos carboxilo. Esto indica que se desarrolla un cambio estructural asociado a la reacción de neutralización.

Respecto al comportamiento de las mezclas de los ionómeros con la PEOx y la P4VPh-co-2HEMA se concluye que:

- Para las mezclas de los ionómeros de PEAK o PEARb con PEOx, se presenta una ventana de inmiscibilidad, por la presencia de dos temperaturas de transición vítrea, demostrando que el tipo de ión y el contenido de ionómero juegan un papel importante en el comportamiento de fases de estas mezclas.
- Para las mezclas de los ionómeros con P4VPh-co-2HEMA, se observa una ventana de inmiscibilidad en el mismo rango de composiciones (20 y 40% de ionómero), en los casos donde se prepararon mezclas con PEAK, PEARb o PEACs. Esto indica que el incremento en el tamaño del catión metálico favorece la segregación molecular.
- Espectros de IR de las mezclas (no presentados aquí) de PEAA con PEOx muestran que se forman interacciones del tipo ion-dipolo, entre el cation metálico y el grupo amida de la PEOx.
- Para las mezclas de P4VPh-co-2HEMA con los ionómeros también se encontró evidencia de formación de interacciones específicas entre los componentes de la mezcla.
- El tipo de contraión metálico en las mezclas estudiadas tiene un papel crucial en el desarrollo del fenómeno de miscibilidad.

REFERENCIAS

1. M. Joan Comstock, *Coulombic Interactions in Macromolecular Systems*, Ed. American Society, Washington, D.C., 1986.
2. M. Hara and J.A. Saver, *Mechanical properties of ionomers*, Macromolecular Chemistry Physics, New Jersey, 1994.

3. Odian, George ; *Principles of polymerization*, Editorial J. Wiley, New York, 1991.
4. Joseph C. Salamone , *Concise polymeric materials encyclopedy* , CSR Press, 1999.
5. S. Nuño Donlucas; L.C. Cesteros; I. Katime y J. E. Puig, *Revista de Ingeniería Química*. 2003, 2, 43.
6. Y. Feng; A. Schmidt; R.A. Weiss, *Macromolecules*, 1996, 29, 3909.