

Distribución del nano-refuerzo y control del peso molecular en nano-compuestos de polietileno mediante polimerización *in-situ* con catálisis metalocénica

M. Herrero^a, K. Nuñez^b, R. Gallego^b, J. C. Merino^{a,b}, J. M. Pastor^{a,b}

^aDepartamento de Física de la Material Condensada, Escuela de Ingenierías Industriales, Universidad de Valladolid, España.

^bFundación para la Investigación y Desarrollo en Transporte y Energía (CIDAUT), Parque Tecnológico de Boecillo, Valladolid, España

RESUMEN

A pesar de que el polietileno es el polímero más utilizado en la industria, las propiedades mecánicas que ofrece este material no posibilitan su aplicación en algunos sectores como el de la automoción. Hoy en día existen dos líneas importantes de investigación que persiguen este objetivo. La primera es la modificación del polímero durante la polimerización y la segunda a través de la obtención de un mezclado físico que permita la inclusión de cargas reforzantes en la matriz.

Durante los últimos años nuestro grupo ha desarrollado una vía de modificación de PE que incluye la adición de una nano-carga durante el proceso de síntesis. De esta manera la nano-carga, además de actuar como reforzante, sustenta el sistema catalizador permitiendo obtener nano-compuestos de peso molecular elevado. En el presente trabajo se presentan dos nuevas técnicas, la polimerización no isotérmica y/o el uso de cantidades adicionales de co-catalizador, que permiten el control sobre el peso molecular del polímero final sin la utilización de agentes de transferencia.

Como conclusión, podemos afirmar que el proceso de polimerización *in-situ* para la obtención de nano-compuestos de polietileno, bajo las condiciones que describe este trabajo, permite obtener materiales con un balance excelente entre propiedades mecánicas y reológicas.

PALABRAS CLAVE: polietileno, nano-compuestos, polimerización *in-situ*.

1. INTRODUCCIÓN

Los primeros estudios sobre polimerización *in-situ* demostraron la posibilidad de obtener compuestos nano-reforzados con distintas cargas (caolinita, sílice, esferas de vidrio, grafito, hidróxido de magnesio), sin embargo, los heteroátomos presentes en la reacción afectaban gravemente la productividad de la misma^{1,2}. La introducción de los catalizadores metalocénicos permitió incrementar la productividad de las reacciones. Sin embargo, la obtención de polímeros de peso molecular tan elevado presentaron graves problemas de procesado debido a su elevada viscosidad. No fue hasta principios de siglo cuando se publicaron los primeros trabajos sobre polimerización *in-situ* en los que se controlaba de forma efectiva el peso molecular mediante agentes de transferencia^{3,4,5}.

El objetivo de este trabajo es la presentación de dos nuevas estrategias para la preparación de nano-compuestos de polietileno/sepiolita, que permitan el control sobre el peso molecular del compuesto final.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Reactivos

El refuerzo utilizado para la preparación de nano-compuestos de PE fue una sepiolita comercial (Pangel HV CDT-110) suministrada por TOLSA S.A., las fibras fueron secadas a vacío durante 24 horas a 80°C antes de su tratamiento. El catalizador, Bis(ciclopentadienil)zirconio (IV), fue suministrado por Aldrich, y el co-catalizador, metilaluminoxano (MAO) por AzkoNobel. El tolueno fue secado por destilación con sodio-benzofenona en atmósfera de nitrógeno. El etileno, grado de polimerización, fue suministrado por Air Liquid y se utilizó tras su paso por una trampa para la eliminación de oxígeno y agua.

2.2 Pretratamiento de las nano-cargas

El proceso de inmovilización del MAO en la nano-carga se explica en nuestros trabajos anteriores⁶.

2.3 Polimerización

La polimerización de los nano-compuestos se llevó a cabo bajo las condiciones explicadas en PCT 201207338⁷. La Tabla 1 muestra las propiedades térmicas y morfológicas para los diferentes nano-compuestos sintetizados.

Tabla 1. Propiedades térmicas y morfológicas de los nano-compuestos sepiolita/PE.

	Muestra	T _m (°C)	T _c (°C)	ΔH _m (J/g)	X (%)	% Carga	Productividad	Mw (g/mol)	P.I.
Perfil de Temperatura	<i>PE_50-100°C</i>	139.8	108.0	284	96.9	-	8.51x10 ³	9.6x10 ⁴	4.14
	<i>SN2PE_2:1_50-100°C</i>	144.1	108.8	254	92.1	3.5 ± 0.7	9.12x10 ³	1.9x10 ⁵	3.20
	<i>PE_100°C</i>	132.4	103.7	260	88.5	-	7.68x10 ³	4.4x10 ⁴	3.90
	<i>SN2PE_2:1_100°C</i>	135.0	104.3	273	93.1	2.9 ± 0.1	1.95x10 ⁴	6.5x10 ⁴	2.84
Co- catalizador Adicional	<i>SN2PE_2:1_50-100°C</i>	144.1	108.8	254	92.1	3.5 ± 0.7	9.12x10 ³	1.9x10 ⁵	3.20
	<i>NMSN2PE_2:1_50-100°C</i>	139.9	109.0	212	80.5	7.5 ± 0.8	6.68x10 ³	7.1x10 ⁵	2.03
Tratamiento de la carga	<i>PE</i>	139.8	108.0	284	96.9	-	8.50x10 ³	9.6x10 ⁴	4.14
	<i>N2PE_1:2</i>	142.2	107.9	266	94.4	1.8 ± 0.2	1.10x10 ⁴	-	-
	<i>N2PE_1:1</i>	142.2	107.2	261	93.1	2.3 ± 0.4	9.30x10 ³	-	-
	<i>N2PE_2:1</i>	144.1	108.8	254	92.1	3.5 ± 0.7	9.12x10 ³	1.9x10 ⁵	3.20
	<i>N2PE_4:1</i>	144.7	105.4	216	80.6	8.4 ± 0.1	4.80x10 ³	3.7x10 ⁵	2.06
Misma cantidad final de carga	<i>N4PE_2:1</i>	144.7	108.7	230	90.5	8.3 ± 0.2	6.59x10 ³	2.8x10 ⁵	2.76
	<i>N2PE_4:1</i>	144.7	105.4	216	80.6	8.4 ± 0.1	4.80x10 ³	3.7x10 ⁵	2.06
Cantidad final de carga	<i>N0.5PE_2:1</i>	144.4	109.1	290	99.6	1.0 ± 0.3	1.12x10 ⁴	-	-
	<i>NIPE_2:1</i>	144.9	109.6	286	98.3	1.6 ± 0.1	1.36x10 ⁴	-	-
	<i>N2PE_2:1</i>	144.1	108.8	254	92.1	3.5 ± 0.7	9.12x10 ³	1.9x10 ⁵	3.20
	<i>N3PE_2:1</i>	144.6	108.9	241	91.3	4.5 ± 0.1	7.06x10 ³	-	-
	<i>N4PE_2:1</i>	144.7	108.7	230	90.5	8.3 ± 0.2	6.59x10 ³	2.8x10 ⁵	2.76
	<i>N5PE_2:1</i>	142.1	109.8	194	80.5	17.6 ± 0.3	3.22x10 ³	5.1 x10 ⁵	2.23

2.4 Preparación de las probetas

Se realizó un proceso de aditivación de los nano-compuestos para prevenir la oxidación y/o degradación térmica durante el moldeo. Para tal fin, se preparó una mezcla de los nano-compuestos con un 0,5% en peso de los estabilizantes Irganox 1010 e Irgafox 168 en un mezclador interno (190°C y 60rpm durante 5 minutos). El ciclo de moldeo, en prensa de platos calientes, consistió en el calentamiento del polímero durante 3 minutos a 190°C sin presión y compresión posterior durante 5 minutos. Las probetas moldeadas se enfriaron a temperatura ambiente y se mecanizaron bajo los requerimientos de cada test.

2.5 Caracterización

Los ensayos calorimétricos (DSC, SSA) y termogravimétricos (TGA) se realizaron con equipos Mettler Toledo bajo atmósfera de nitrógeno. Para evaluar la morfología se empleó la microscopía diferencial de barrido (SEM) tras el metalizado de las muestras. El índice de fluidez del polímero se evaluó a 190°C utilizando un peso de 2,16 kg de acuerdo a la ISO1133. Las distribuciones del peso molecular se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel y las propiedades mecánicas se midieron, de acuerdo a UNE-EN ISO 527-1 y 527-2, con una máquina universal de ensayos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Polimerización no isoterma

Es conocido que la temperatura es un parámetro del proceso de polimerización que influye tanto en la activación del catalizador como en la productividad de la reacción, y consecuentemente tiene efecto sobre la estructura final del polímero⁸. Para seleccionar las temperaturas de polimerización se debe tener en cuenta que a baja temperatura el catalizador presenta un único centro activo. Sin embargo, a alta temperatura, se incrementa la actividad del catalizador pudiendo coexistir varios centros de polimerización⁹, y consecuentemente se produce una disminución del peso molecular de los nano-compuestos. En la Figura 1(a) se puede apreciar como la polimerización a 50°C produce nano-compuestos con peso molecular más elevado (0,5g/10min) que a 100°C (30g/10min), mientras que el proceso no isoterma conduce a una distribución intermedia más ancha. La combinación de cadenas de alto y bajo peso molecular proporciona un balance entre propiedades mecánicas y reológicas.

3.2 Co-catalizador adicional

La segunda propuesta para el control del peso molecular consistió en el empleo de cantidades adicionales de MAO al sistema catalítico. En la Figura 1 (b) se aprecia como la adición de MAO produce una disminución del peso molecular, a la vez que aumenta la polidispersidad.

Las diferencias entre los nano-compuestos con y sin MAO adicional (SN2PE_2:1_50-100°C Y NMSN2PE_2:1_50-100°C respectivamente) se recogen en la Tabla 1. La primera consecuencia de la adición extra de MAO fue el incremento de la productividad, debido al aumento del número de centros activos. Asimismo fue el responsable de la disminución en el porcentaje de la nano-carga en el polímero final (3,5%) con respecto a su homólogo sin MAO (7,5%) adicional.

También se aprecia la disminución de la cristalinidad en el nano-compuesto sin MAO adicional debido a la inmovilidad de las cadenas. El estudio de los índices de fluidez mostró que el nano-compuesto con MAO adicional (SN2PE_2:1_50-100°C) posee la capacidad de fluir (7,3g/10min), mientras que su homólogo sin MAO adicional no fluye, y por lo tanto, su campo de aplicación es limitado

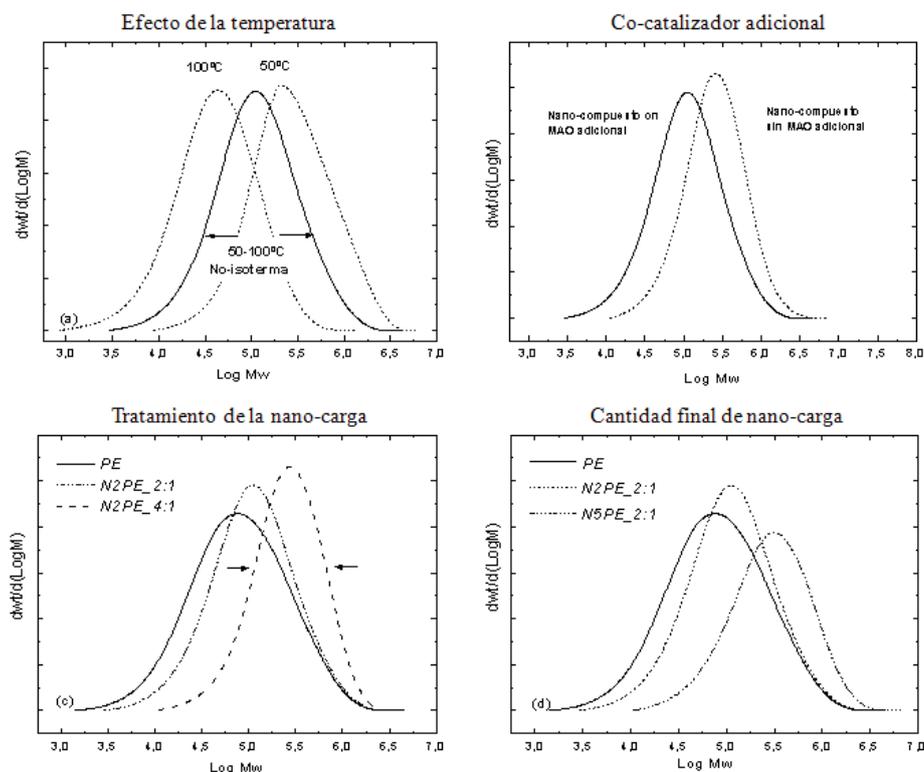


Fig. 1. Curvas GPC. Efecto de (a) Temperatura (b) Co-catalizador adicional (c) Tratamiento de la sepiolita d) Cantidad de carga en el nano-compuesto

3.3 Tratamiento del nano-refuerzo

Los resultados recogidos en la Tabla 1 muestran cómo el tratamiento de la carga (g de arcilla:ml de MAO) determina la cantidad final de la misma en el nano-compuesto. Como ya se ha explicado, el aumento en la cantidad de MAO ofrece mayor número de centros activos, aumentando la productividad de la reacción y disminuyendo la cantidad del nano-refuerzo en el polímero final.

Para demostrar que las propiedades del nano-compuesto final no dependen exclusivamente de la cantidad final de carga, se prepararon dos materiales con la misma cantidad de carga y distintos tratamientos. Se observó que la muestra N4PE_2:1 tiene los valores más altos de módulo y elongación a la rotura. Esta diferencia es debida a la mejor interacción entre la matriz y la nano-carga como consecuencia del tratamiento de la última.

3.4 Influencia de la cantidad de carga en el nano-compuesto

Los resultados de la caracterización de los seis nano-compuestos, con cantidades iniciales de 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 gramos de sepiolita, se muestran en la Tabla 1. La primera observación importante fue las pequeñas variaciones en las propiedades térmicas de los nano-compuestos. En la Figura 2(b) se muestran las curvas SSA (autonucleación-recocidos sucesivos) para los diferentes nano-compuestos, y se puede apreciar que existe una única población cristalina, además el incremento en la cantidad de sepiolita no promueve la formación de nuevos cristales capaces de modificar la endoterma de

fusión. Otra observación importante es que porcentajes finales de sepiolita entre el 1 y 1,5% en peso tienen un efecto nucleante, que incrementa ligeramente la cristalinidad y la entalpía de fusión con respecto al PE. A mayor porcentaje la nano-carga deja de actuar como agente nucleante y se convierte en un defecto del sistema cristalino.

También se puede apreciar cómo el aumento en la cantidad de sepiolita produce un aumento del peso molecular en el polímero final. Este fenómeno está representado en la Figura 1(d) y es debido a la protección que ofrece la sepiolita frente a las reacciones de terminación.

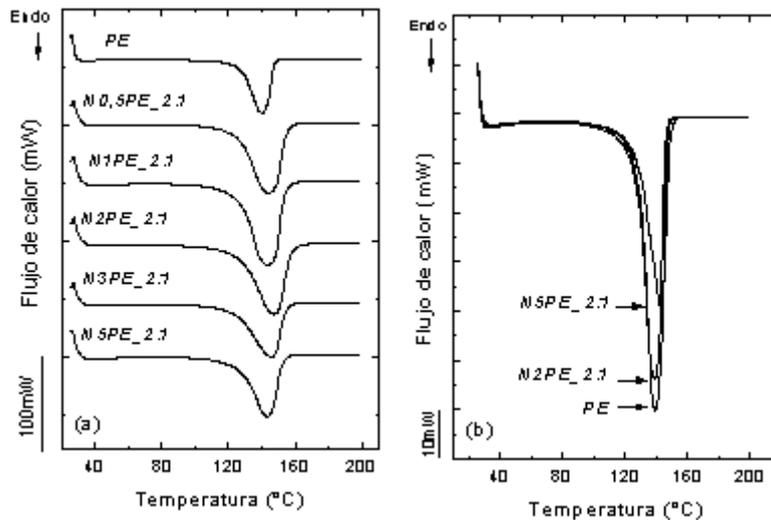


Fig. 2. Nano-compuestos de PE obtenidos con diferentes cantidades de sepiolita
(a) Curvas DSC (b) Curvas SSA

El estudio sobre las propiedades mecánicas ha mostrado que el módulo aumenta con la cantidad de sepiolita. Este fenómeno ha sido ampliamente reportado en nano-compuestos obtenidos por diferentes métodos, con diferentes matrices y una amplia variedad de nano-cargas¹⁰. En la Figura 3(a) se puede observar que se produce un aumento del módulo con bajos porcentajes de sepiolita incorporada debido al efecto nucleante. Sin embargo, a mayores porcentajes, el módulo presenta un crecimiento sigmoideo hasta alcanzar un plateau, ya que la se produce un compromiso entre la disminución de la cristalinidad y el aumento de la nano-carga.

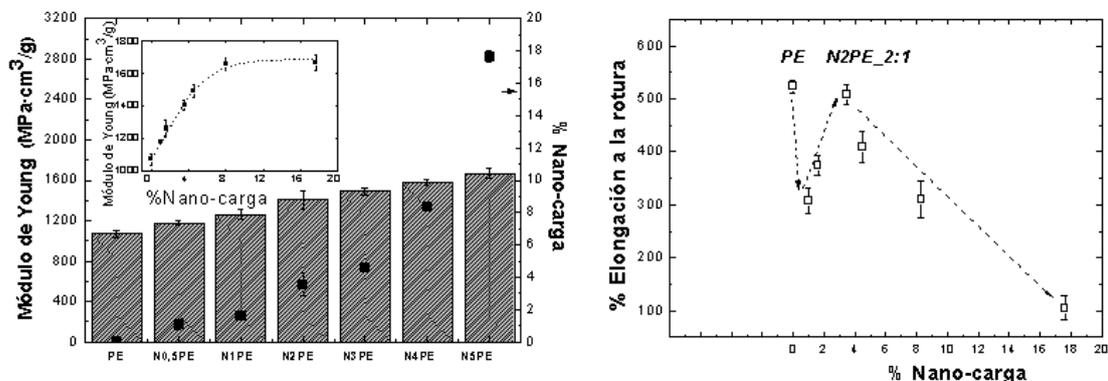


Fig. 3. Dependencia del (a) módulo y la (b) elongación a la rotura con la cantidad de sepiolita

En cuanto a la ductilidad de los nano-compuestos se observó que bajos porcentajes de carga producen un descenso de la elongación a la rotura como consecuencia del efecto nucleante, posteriormente, se alcanza un máximo como resultado del incremento de la movilidad de las cadenas. Finalmente, al superar porcentajes de carga del 3,5% se produce una disminución progresiva de la elongación a la rotura debido a la inmovilidad producida por el exceso de nano-carga.

Atendiendo a las propiedades, se puede concluir que existe un porcentaje de carga óptimo. El nano-compuesto con un 3,5% de sepiolita presenta una ductilidad similar al PE y una mejora del 40% en el módulo de Young frente al mismo. Este resultado es consecuencia de la alta dispersión e interacción entre la nano-carga y la matriz polimérica.

4. CONCLUSIONES

Este estudio ha mostrado dos nuevas estrategias para el control efectivo del peso molecular en nano-compuestos de polietileno por polimerización *in-situ*. Tanto la polimerización no isoterma como la presencia de MAO extra en el medio de reacción han permitido obtener cadenas poliméricas más cortas, mejorando así las propiedades reológicas de los nano-compuestos, sin pérdidas en las propiedades mecánicas.

Además, se ha demostrado que el incremento en el peso molecular es proporcional a la cantidad inicial de nano-carga e inversamente proporcional al número de centros activos generados en la superficie de la misma.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al “Ministerio de Economía y Competitividad” el apoyo financiero al proyecto MAT2011-28212.

REFERENCIAS

-
- ¹ A. MICHAEL, G. BEYER, C. HENRIST, R. CLOOTS, A. RULMONT, R. JÉRÔME, P. DUBOIS. (2001). *Macromol. Rapid. Commun.*, 22, 643-646.
 - ² A. MICHAEL, M. PLUTA, R. JÉRÔME, P. DUBOIS. (2001). *Macromol. Chem. Phys.*, 202, 2239-2246.
 - ³ L. KUO-TSENG, K. YI-TYNG. (2006). *J. Appl. Polym. Sci.*, 101, 2573-2580.
 - ⁴ S. NIKKHAH, S. RAMAZANI, H. BANIASADI, F. TAVAKOLZADEH. (2009). *Mater. Design.*, 30, 2309-2315.
 - ⁵ P. ZAPATA, R. QUIJADA, C. COVARRUBIAS, E. MONTCADA, J. RETUERT. (2009). *J. Appl. Polym. Sci.*, 113, 2368-2377.
 - ⁶ K. NUÑEZ, R. GALLEGU, J.M. PASTOR, J.C. Merino. (2014). *Appl. Clay Sci.*, 101, 73-81.
 - ⁷ K. NUÑEZ, R. GALLEGU, J.M. PASTOR, J.C. MERINO, C. ALONSO. (2012). *Fundación Cidaut. Spain PCT 2012070338*.
 - ⁸ Y. KISSIN. (2008). “Alkene polymerization reactions with transition metal catalysts” *Studies in surface science and catalysis*.
 - ⁹ H. FRAUENRATH, H. KEUL, H. HOCKER. (2001). *Macromol. Chem. Phys.*, 202, 3551-3559.
 - ¹⁰ M. ALEXANDER. (2000). *Mater. Sci. Eng.*, 28, 1-63.