

POLIMERIZACIÓN IN- SITU DE COMPUESTOS NANOESTRUCTURADOS DE POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR REFORZADO CON NANOTUBOS DE CARBONO

Yanixia Sánchez¹, Carmen Albano^{*1,2}, Arquímedes Karam¹, Gema González³, Rosestela Perera⁴, Emilio Casas¹

1: Laboratorio de Polímeros, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

2: Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Caracas.

3: Centro tecnológico. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas.

4: Universidad Simón Bolívar. Departamento de Mecánica, Caracas, Venezuela.

* E-mail: calbano@ivic.ve.

Trabajo presentado en el XIII COLOQUIO VENEZOLANO DE POLÍMEROS, 11 al 14 de Mayo de 2009 (Naiguatá, Venezuela).
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento.

Disponible en: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html

Abstract

Nanocomposites of Ultra-High molecular weight polyethylenes filled with multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) were obtained by in situ polymerization of ethylene by $\text{TpTiCl}_2(\text{OEt})$. It was found that this novel catalytic complex activated with P-MAO (Al: Ti =200) allowed to incorporate the MWNTs at different compositions (0,1-1 % wt) into the UHMWPE matrix. It was observed that the filler addition produced an important enhancement of catalytic activity when it was compared with homogeneous ethylene polymerization. This fact was attributed to in situ supported of TpTiCl_2Et onto MWNTs surface, which induces the stabilization of the catalytic system. Thermal analysis showed that the incorporation of MWNTC at lower concentration enhances the thermal stability. It was observed by DSC, that independently of the filler content, MWNTs produced a nucleating effect.

Keywords: nanostructural composites, carbon nanotubes, in situ polymerization, polyethylene, DSC, TGA.

Palabras Claves: compuestos nanoestructurados, nanotubos de carbono, polimerización in-situ, polietileno, DSC, TGA

1. INTRODUCCIÓN

Los polietilenos de ultra alto peso molecular (PEUAPM) son ampliamente empleados en aplicaciones biomédicas, como la elaboración de prótesis e implantes, debido a su mejor desempeño respecto a los polietilenos convencionales. Sin embargo estas propiedades no son suficientes para reemplazar piezas óseas con altos requerimientos mecánicos, lo que hace necesario el empleo de alternativas como el uso de cargas reforzantes.

La incorporación de NTC's en matrices de PEUAPM genera un mejoramiento significativo de las propiedades mecánicas y térmicas, que supera los resultados obtenidos con otro tipo de carga [1].

Sin embargo, el uso de los NTC's como reforzantes se ha visto limitado por su alta tendencia a aglomerarse, ya que esto produce un decaimiento significativo de las propiedades del PEUAPM [2].

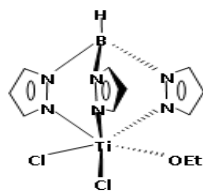
Como solución a este problema se ha planteado la polimerización in-situ, la cual ha permitido la obtención de compuestos homogéneos con una adecuada dispersión y una distribución uniforme de NTC's en una matrices de PE [3].

En este sentido, el propósito de este trabajo fue la evaluación de la polimerización in-situ de PEUAPM reforzado con NTCs usando un sistema catalítico de $\text{TpTiCl}_2\text{OEt/P-MAO}$.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

El precatalizador $\text{TpTiCl}_2(\text{OEt})$ (Figura 1) fue sintetizado a partir del método reportado en la literatura [4]. P-MAO elaborado por Akzo Corp fue usado como cocatalizador. Nanotubos de pared múltiple, suministrados por Nanocyl S.A, Bélgica fueron empleados como carga.

Figura 1. Estructura química del $TpTiCl_2(OEt)$

2.2 Procedimiento

La polimerización fue llevada a cabo en un reactor Buchi termostatzado. Las condiciones de polimerización empleadas fueron: 25 °C, Al/Ti: 200, t: 30 min. y 600 rpm. El reactor fue cargado con una dispersión de NTCs en tolueno a la concentración seleccionada (0.1, 0.5 and 1 %), previamente sometida a un baño ultrasónico y una solución de MAO en tolueno (Al/Ti: 200). Después de 10 min. se añadió el precatalizador (1mg.) disuelto en tolueno. Se inyectó etileno a 1 bar de durante 30 min. La reacción se culminó adicionando una solución de ácido clorhídrico en metanol al 1%. El polímero fue lavado sucesivas veces y secado el vacío. Los compuestos obtenidos fueron caracterizados mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

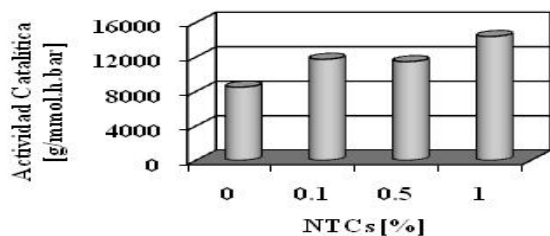


Figura 2. Efecto de la concentración de NTCs sobre la actividad catalítica.

La figura 2 muestra el incremento de la actividad catalítica con la adición de NTCs al sistema. Esto fue atribuido al posible soporte in situ del $TpTiCl_2(OEt)/P-MAO$ sobre la superficie de los NTCs, que genera una mayor estabilidad del sistema catalítico. Esto puede ser explicado por la hibridación sp^3 de los carbonos de los NTC cuando el PMAO se ancla sobre su superficie. La deslocalización de la carga del (Cl^-) hacia este

enlace covalente podría estabilizar el catalizador.

La incorporación de los NTCs produjo un ligero efecto nucleante, evidenciado por el ligero incremento tanto de la temperatura de cristalización (T_c) como del porcentaje de cristalinidad (X_c) (tabla 1). Respecto a la estabilidad térmica se encontró que esta incrementa a bajas concentraciones (0,1 %). Sin embargo a mayores contenidos se produce una disminución de la temperatura de inicio de descomposición (T_d) y de la energía de activación. Esto puede deberse a la mayor probabilidad de formación de aglomerados en la medida que se incrementa la concentración.

Tabla 1. Propiedades térmicas de los compuestos de PEUAPM a diferentes concentraciones de NTCs.

[CNT] %	T_c (°C)	T_m (°C)	X_c (%)	T_{id}	E_a
0	115	139	40	449	151
0.1	116	134	47	458	193
0.5	117	137	43	444	141
1	118	136	42	450	150

4. CONCLUSIONES

El sistema catalítico $TpTiCl_2(OEt)$ es capaz de promover la polimerización in-situ de compuestos nanoestructurados de PEUAPM reforzados con NTCs. Se encontró que la actividad catalítica incrementa con la adición de NTCs. Se evidenció un efecto nucleante del NTCs sobre el PEUAPM. A bajas concentraciones (0,1%) se produce un mejoramiento de la estabilidad térmica, mientras que a mayores contenidos disminuye la energía de activación y la temperatura inicial de descomposición, como consecuencia de la formación de aglomerados.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S.L. Ruana, et al, *Polymer* 2003, 44, 5643.
- [2] W. Kaminsky, A. Funck, *Macromol. Symp.* 2007, 260, 1.
- [3] D. Bonduel, M. Mainil, M. Alexandre, F. Monteverde, P. Dubois, *Chem. Commun.* 2003, 781.
- [4] J. Ipaktschi, W. Sulzbach, *J. Organomet. Chem.* 1992, 59, 426.