

MEZCLAS POLIMÉRICAS CRISTAL LÍQUIDO/OLEFINAS: MORFOLOGÍA Y PROPIEDADES DE TRANSPORTE

J. Arranz-Andrés¹, M. L. Cerrada¹, V. Lorenzo², M. U. de la Orden³, J. Martínez Urreaga^{2,4}, E. Pérez¹

¹Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, España, jarranz@ictp.csic.es

²Grupo de Investigación “POLímeros: Caracterización y Aplicaciones” (U.A. del ICTP-CSIC), E.T.S.I. Industriales, Universidad Politécnica de Madrid, José Gutiérrez Abascal 2, 28006 Madrid, España.

³Departamento de Química Orgánica I, E. U. Óptica, Universidad Complutense de Madrid, Arcos de Jalón S/N, 28037 Madrid, España.

⁴Departamento de Ingeniería Química Industrial y del Medio Ambiente, E.T.S.I. Industriales, Universidad Politécnica de Madrid, José Gutiérrez Abascal 2, 28006 Madrid, España.

Resumen: Se han preparado mezclas con diferentes composiciones a partir de un copolímero de etileno-1-octeno, sintetizado con un catalizador de tipo metaloceno y un polímero cristal líquido. La caracterización estructural y morfológica de las películas obtenidas se realizó mediante difracción de rayos X, calorimetría diferencial de barrido y microscopía electrónica de barrido, mientras que el estudio de las propiedades físicas se ha llevado a cabo mediante análisis mecanodinámico, microdureza y ensayos esfuerzo-deformación, poniendo especial énfasis a la evaluación de sus propiedades de transporte de oxígeno.

Palabras clave: Mezclas, cristal líquido, poliolefinas, permeabilidad.

1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros termotrópicos cristal líquido (LCPs) son materiales de interés tecnológico debido a su baja viscosidad, capacidad de orientación, resistencia y propiedades barrera [1]. Sin embargo presentan algunos inconvenientes, como reducida solubilidad y temperaturas de transición muy altas, lo que dificulta su procesado. La mezcla de los LCPs con termoplásticos se está explorando como una posibilidad atractiva de extender sus aplicaciones [2, 3].

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se prepararon mezclas LCP-plastómeros con diferentes composiciones, denominadas CVXX, donde XX denota el porcentaje en peso de polímero cristal líquido (Tabla 1). El plastómero empleado fue un copolímero comercial de etileno-1-octeno, CEO, sintetizado con catalizador metaloceno, con un contenido de 5.2% molar de 1-octeno (suministrado por Exxon Chemical). El polímero cristal líquido fue el Vectra V400p (suministrado por Ticona). Previo al proceso de mezclado, los gránulos de Vectra se molieron empleando un molino IKA A10 yellow-line, y se secaron a vacío a 110 °C durante 24 h.

Las mezclas CV se prepararon desde el fundido por un proceso de extrusión inversa, empleando un sistema compuesto por cilindros de acero. El diámetro interno y la altura del cilindro exterior son 29,82 y 80,20 mm respectivamente. El ajuste entre las partes cilíndricas es por deslizamiento con un espaciado entre ambas de 40 µm. El sistema de cilindros está rodeado por una resistencia eléctrica cuya temperatura se controla

mediante un termopar. Todas las mezclas se realizaron a 240 °C. Después del mezclado se prepararon películas mediante moldeo por compresión en una prensa Collin a 170 °C para el CEO y a 230 °C para el resto de las muestras, utilizando una presión de 2 MPa durante 2 min, seguido de un enfriamiento rápido hasta temperatura ambiente. Las películas se prepararon entre dos placas de acero cromado. Se dispuso una película de teflón entre el acero y la muestra para evitar problemas de adhesión. Estas películas se emplearon en la completa caracterización de las muestras.

Los espectros de difracción de rayos X se obtuvieron a temperatura ambiente en el modo de reflexión en un difractómetro Bruker D8 Advance.

Las propiedades térmicas se analizaron en un calorímetro TA Q100 conectado a un sistema de enfriamiento. Los pesos de las muestras están comprendidos entre 5 y 7 mg. Para determinar la cristalinidad, f_c^{DSC} , se empleó un valor de 290 J/g como entalpía de fusión del cristal ortorrómbico perfecto de PE [4].

Las medidas de microindentación se realizaron con un indentador Vickers unido a un equipo Leitz de microdureza (MH). Los experimentos se realizaron a 23 °C con una carga de 0,96 N y un tiempo de contacto de 25s.

Las medidas mecanodinámicas se llevaron a cabo con un equipo Polymer DMTA II trabajando en modo de tracción. El módulo complejo y la tangente de pérdidas se determinaron a 1, 3, 10 y 30 Hz en un rango de

temperatura de -140 a 130 °C, a una velocidad de calentamiento de 1,5 °C min⁻¹.

Los ensayos esfuerzo-deformación se realizaron con un dinamómetro Instron a una velocidad de deformación de 0,67 min⁻¹ a 23 °C.

Los experimentos de microscopía electrónica de barrido se realizaron en un equipo XL30 ESEM PHILIPS. Las muestras se criofracturaron previamente.

La permeación de O₂ de las mezclas se midió en un dispositivo experimental fabricado en nuestro laboratorio. Las dos cámaras separadas por la película se sometieron a alto vacío (~10⁻⁴ mbar). Posteriormente, se introdujo O₂ en la cámara de alta presión, tomando tiempo cero en ese momento. La variación de la presión con el tiempo en la cámara de baja presión se registró con un sensor de presión. Antes de cada experimento se determinó la curva de pérdidas midiendo la variación de la presión con el tiempo en la cámara de baja presión. El área de permeación de la membrana es de 13,85 cm². Los espesores de las películas se encuentran entre 400–600 µm, dependiendo de la membrana empleada.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 muestra el grado de cristalinidad (f_c^{DSC}) estimado por DSC del primer proceso de fusión, así como los siguientes parámetros mecánicos de las diferentes muestras analizadas a 23 °C: módulo de Young, E; módulo de almacenamiento, E'; y microdureza, MH.

Tabla 1. Propiedades de las muestras.

Muestra	f_c^{DSC}	E (MPa)	E' (MPa)	MH (MPa)
CEO	0.32	75	71	8
CV10	0.32	125	127	10
CV20	0.33	230	180	13
CV30	0.30	300	394	19
CV50	0.30	500	900	26
CV90	0.24	3010	2670	88
V400p	0.00	5310	4415	109

Los resultados de la Tabla 1 muestran que la cristalinidad del CEO permanece casi constante hasta contenidos de LCP V400p de 50 wt.%. El aumento en la composición de V400p, polímero cristal líquido de bajo orden, (muestra CV90) origina una disminución considerable en la intensidad de las difracciones, en la entalpía de fusión, así como del grado de cristalinidad de CEO (estimado por WAXS y DSC). Esta disminución puede deberse al cambio en la morfología de esta muestra, en donde dominios minoritarios de CEO se distribuyen dentro de la matriz de V400p, como se observa en las imágenes de SEM. Por medio de esta técnica también se aprecia que para todas las mezclas en las diferentes composiciones existe separación de fases

de los dos componentes, así como una distribución homogénea de los dominios.

Los parámetros mecánicos y viscoelásticos de las muestras indican un gran aumento en módulo y microdureza con el aumento de V400p incorporado (Tabla 1).

La permeabilidad al oxígeno y el coeficiente de difusión de las mezclas son inferiores a los encontrados en el CEO, y a mayor contenido de V400p menor es la permeabilidad y el coeficiente de difusión, según lo esperado (Figura 1).

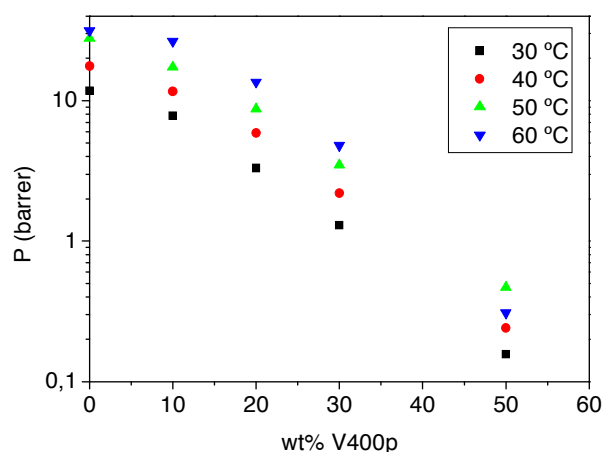


Figura 1. Permeabilidad en función del contenido de LCP (wt.%) a diferentes temperaturas.

De lo anteriormente comentado cabe concluir que la adición del LCP a la poliolefina permite aumentar su rigidez y su resistencia a la deformación y mejorar sus propiedades de transporte de gases, observando una disminución en la permeabilidad.

4. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la ayuda económica al Ministerio de Educación y Ciencia (proyectos MAT2007-65519-C02-01 y MAT2007-65519-C02-02). También se agradece a Ticona el suministro del Polímero Cristal Líquido V400p.

5. REFERENCIAS

- [1] Collyer A. A., "Liquid Crystal Polymers: From Structures to Applications", Ed. Elsevier Applied Science, 1992.
- [2] Utracki, L. A., "Commercial Polymer Blends", Ed. Chapman and Hall, London, 1998.
- [3] Zhang, B. Y., Sun Q. J., Li Q. Y., Wang Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 102(5), 4712-9.
- [4] Wunderlich, B. "Macromolecular Physics", Ed. Academic Press, New York, vol. 3. 1980, p. 42.