

VOLUMEN LIBRE EN COMPUESTOS DE POLIPROPILENO BINARIOS Y TERNARIOS

FREE VOLUME IN POLYPROPYLENE MATRIX BINARY AND TERNARY COMPOSITES

W. Salgueiro¹, S. Barbosa², A. Somoza^{1,3}

¹IFIMAT, Facultad de Ciencias Exactas, UNCentro, Pinto 399, 7000 Tandil, Argentina.

²PLAPIQUI (UNS-CONICET). Camino La Carrindanga Km. 7. 8000 Bahía Blanca, Argentina.

³Comisión de Investigaciones Científicas- Provincia de Buenos Aires, Calle 526 entre 10 y 11, 1900 La Plata, Argentina.

e-mail: wsalgue@exa.unicen.edu.ar

Se estudia la variación del volumen libre promedio en función del contenido de carga en compuestos binarios de matriz polipropileno (PP). Para los compuestos binarios se utilizó como carga fibra de vidrio (FV); mientras que para los ternarios FV más el agregado del elastómero etileno propileno (EPR). La formulación de los mismos se seleccionó en el rango de composiciones para los cuales se obtiene la mejor relación impacto-rigidez. A los efectos de profundizar el análisis, se estudiaron muestras de PP puro con diferente grado de cristalinidad la cual se desarrolló modificando los procesos de enfriamiento durante la fabricación. Para la medición de volúmenes libres se usó la técnica de espectrometría temporal de aniquilación de positrones y para la determinación del grado de cristalinidad, calorimetría diferencial de barrido. Se discuten los resultados obtenidos considerando la influencia que tiene el tipo y porcentaje de carga sobre el volumen libre promedio en cada compuesto.

Palabras clave: Polipropileno, Volumen libre, Aniquilación de positrones, DSC.

A study of changes in mean free volume in binary composites of polypropylene matrix (PP) with glass fiber (FG) and ternary composites of PP matrix with FV and elastomer etylen propylene (EPR) charge is presented. The formulation of the composites was select in order to get the better impact-rigidity relation. Going deeper in the study pure polypropylene samples with different percentage of crystallinity developed modifying the cooling fabrication process are also analyzed. The evaluation of free volume was performed by means of Lifetime Positron Annihilation technique. Differential Scanning Calorimetry measurements were carried out in order to get information about crystallinity. The role of the charge inclusion, type and percentage, is discussed.

Keywords: Polypropylene, Free volume, Positron Annihilation, DSC

I. INTRODUCCIÓN

En el campo de materiales de aplicación masiva el polipropileno (PP) resulta muy atractivo como consecuencia de exhibir baja densidad, excelentes propiedades mecánicas y relativamente bajo costo de producción⁽¹⁾. Por el contrario, dependiendo del tipo de aplicación, el PP exhibe baja resistencia a la radiación que provoca degradación de su estructura molecular y baja resistencia al impacto^(1,2). Por ello es habitual modificar sus propiedades mediante el agregado de elastómeros o cargas rígidas. El agregado de elastómeros le confieren al compuesto mayor resistencia al impacto. Por otra parte el agregado de fibras cortas mejora la rigidez. Es así que surgen los compuestos ternarios preparados mediante la adición de un elastómero y fibras cortas a la matriz PP con la finalidad de obtener un buen balance impacto-rigidez⁽³⁾. En estos

compuestos el grado de refuerzo está directamente relacionado con la longitud y orientación de las fibras y la modificación con respecto a las propiedades de impacto se vinculan con el tamaño y distribución de las partículas elastoméricas⁽⁴⁻⁷⁾.

En este trabajo se presentan primeros resultados acerca del estudio de la influencia sobre el volumen libre promedio cuando al PP se le agregan fibras de vidrio (FV) cortas, para fabricar compuestos binarios y, además, el elastómero etileno propileno (EPR) para producir compuestos ternarios. Asimismo, como el PP presenta una cristalización parcial, con el objeto de disponer de mayor información sobre la matriz del compuesto, se ha estudiado este material fabricado utilizando diferentes procesos de enfriamiento.

Como técnicas experimentales se utilizaron la espectrometría temporal positrónica (PALS) y

calorimetría diferencial de barrido (DSC). Acerca de la aplicación de las mismas al estudio compuestos poliméricos pueden encontrarse detalles en bibliografía específica y trabajos previos de los autores de este trabajo⁽⁸⁻¹³⁾.

II. EXPERIMENTAL

En la Tabla 1 se presenta un detalle de la concentración porcentual en peso de los constituyentes de los compuestos estudiados y de las muestras de polipropileno puro. Las concentraciones fueron seleccionadas acorde a datos reportados⁽³⁾ de modo de garantizar las mejores propiedades impacto-rigidez. Asimismo se presenta información sobre los procesos de enfriamiento utilizados

Tabla I. Concentración de los compuestos estudiados en porcentaje en peso de polipropileno (PP), fibra de vidrio (FV) y elastómero etileno propileno (EPR). Ver texto.

Probeta	PP % en peso	FV % en peso	EPR % en peso	Proceso de enfriamiento
A	100	-	-	en aire a 20 °C
B	70	30	-	idem
C	66	29	5	idem
D	63	27	10	idem
E	47	24	29	idem
F	100	-	-	5 min en agua a 20 °C
G	100	-	-	5 min en agua a 40 °C

Para producir las probetas se usó el compuesto Cuyolén H1NF301 y como elastómero EPR Dutral Co058 con una relación E/P de 50/50. Los compuestos se prepararon en un extrusor de doble tornillo. Los filamentos obtenidos se *pelletizaron* y se moldearon por inyección en cavidades conformadas a los efectos de obtener probetas normalizadas para pruebas de impacto (Charpy) y tracción según normas ASTM. De las mismas, para las mediciones DSC se obtuvieron probetas de ~10mg; para las mediciones PALS las dimensiones características de las probetas fueron de 2.5cm² y 2mm de espesor. A los efectos de considerar posibles inhomogeneidades, las probetas para estudios DSC y PALS se cortaron en sitios diferentes de las normalizadas para ensayos de impacto.

Las mediciones DSC se efectuaron en un equipo Perkin Elmer Pyris 1 calentando desde 20°C a 200°C y una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.

Las mediciones PALS se efectuaron usando un espectrómetro del tipo *fast-fast* con una resolución (FWHM) de 275 ps. La fuente emisora de positrones de

²²Na (0.74 MBq) se colocó entre dos probetas idénticas del compuesto a analizar. La función respuesta del espectrómetro se evaluó mediante el programa de uso estándar RESOLUTION⁽¹⁴⁾. Bajo cada espectro se acumuló un área de aproximadamente 1.5x10⁶ eventos. Los espectros obtenidos se analizaron con el programa de uso estándar POSITRONFIT⁽¹⁴⁾ con una adecuada corrección de fuente. Como es usual en polímeros, el mejor ajuste se obtuvo mediante un análisis de tres componentes; de ellas, la componente de mayor tiempo de vida, usualmente rotulada τ_3 , es la que brinda información directa sobre el volumen libre. Específicamente a partir de la τ_3 es posible calcular el volumen libre promedio mediante una expresión semi-empírica muy bien establecida. Más detalles experimentales pueden consultarse en las Refs.^(10,11).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

El grado de cristalinidad en las muestras A, F y G se determinó a partir de los termogramas obtenidos durante la etapa de calentamiento de las probetas hasta 200°C. Los resultados obtenidos de la entalpía específica de cristalización se compararon con la obtenida para la celda cristalina correspondiente a PP puro (ΔH : 164.667J/g). De este modo, el grado de cristalinidad de las muestras A, F y G resultó ser de 55%, 57% y 58%, respectivamente.

En la Fig. 1 se presentan resultados del volumen libre promedio (V_3) obtenido midiendo las probetas A hasta la E. En dicha figura se observa que el volumen libre en PP puro (probeta A) es de $(73 \pm 1)\text{Å}^3$. El valor de V_3 se estimó de la τ_3 medida a temperatura ambiente (1740 ± 10)ps el cual muestra un muy buen acuerdo con el reportado en la literatura^(15,16). En la misma figura se observa que el agregado de 30 % en peso de FV (probeta B) produce una disminución del volumen libre promedio $(65 \pm 2)\text{Å}^3$. La reducción observada en el volumen libre cuando se agrega FV al PP puede asociarse a la presencia de la misma fibra ya que en sílice la componente temporal más larga reportada⁽¹⁷⁾ es ~20% menor que la medida en este trabajo para la matriz de PP. Otro elemento a ser tenido en cuenta en el análisis de los resultados obtenidos para el compuesto binario es que la presencia de carga produce una modificación del volumen libre ya que se generan espacios abiertos en la interfase matriz-carga⁽¹⁸⁾. En efecto, para estos compuestos se ha reportado la formación de una interfase entre la matriz polipropilénica y la carga de fibra de vidrio⁽¹⁹⁾ caracterizada por una zona transcristalina de tamaño típico de 80 - 100 μm .

La probeta C correspondiente a los compuestos ternarios exhibe casi el mismo porcentaje en peso de fibra de vidrio que la probeta B; sin embargo, se diferencia de esta última en su contenido de EPR. En la Fig. 1 se observa un leve incremento del volumen libre $(68 \pm 1)\text{Å}^3$ con respecto a la probeta B. Este comportamiento, podría atribuirse a la presencia de EPR. Lo aseverado se refuerza si se toma en

consideración que en las probetas D y E cuyo contenido de EPR es 10% y 29%, respectivamente, el volumen libre promedio continúa aumentando; primero hasta $(85 \pm 1) \text{ \AA}^3$ y, luego, hasta $(92 \pm 1) \text{ \AA}^3$. En el caso de estos compuestos ternarios no hay razones como para descartar una posible contribución de la aniquilación en FV; sin embargo, como ya se mencionó, este tipo de carga exhibe una tendencia a disminuir el volumen libre promedio. Autores de este trabajo han reportado valores medidos a temperatura ambiente de $\tau_3 \sim 2500\text{ps}$ para el elastómero butadieno de estireno (SBR)⁽¹¹⁾. Este resultado, conlleva a un incremento importante del volumen libre con respecto al obtenido para el PP. En este caso, tampoco debe descartarse la contribución de la interfase matriz-carga⁽¹⁸⁾ de modo que la señal positrónica resultante se debería a un efecto conjunto en los sitios de atrapamiento mencionados. Sin embargo, existe otra contribución competitiva a las dos ya mencionadas y que provendría de la aniquilación de los positrones en la FV que, en este caso, produciría una disminución del volumen libre (ver resultados de las probetas A y B). Realizando un análisis paralelo de los contenidos de carga de los compuestos ternarios C, D y E, la disminución de FV desde 30% en probetas B hasta el 24% en la probeta E, no es tan significativa como el incremento porcentual en peso de EPR (desde 5% a 29%); por tal motivo se puede inferir que la contribución dominante a la modificación del volumen libre promedio en los compuestos ternarios estudiados, con respecto al PP, se produce por la presencia del EPR.

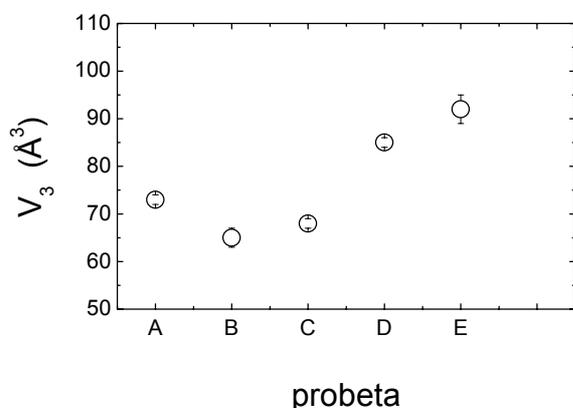


Figura 1. Volumen libre obtenido en polipropileno puro (A), en el compuesto binario con carga de FV (B) y en los compuestos ternarios con carga de FV y EPR (C – E). Ver detalle de concentraciones en peso en la Tabla I.

En la Fig. 2 se presentan los resultados de volumen libre promedio obtenidos midiendo las probetas F y G las cuales, como ya se mencionó, presentan un grado de cristalinidad de 57% y 58%, respectivamente. A los efectos comparativos, en la misma Fig. 2 se presenta el volumen libre promedio correspondiente a PP puro con un grado de cristalinidad del 55%. De la Fig. 2 se observa que, dentro del error experimental, el volumen libre promedio no varía cuando las probetas fueron enfriadas en agua a pesar

que la tasa de enfriamiento es diferente. Por otra parte, cuando el PP se enfrió en aire a TA el valor del volumen libre promedio disminuye significativamente. Si bien variaciones del volumen libre en función del grado de cristalinidad han sido detectadas⁽²⁰⁾, no existen resultados respecto a la influencia de la tasa de enfriamiento de este tipo de materiales sobre los volúmenes libres. Estudios en curso nos permitirán profundizar el análisis de los resultados obtenidos.

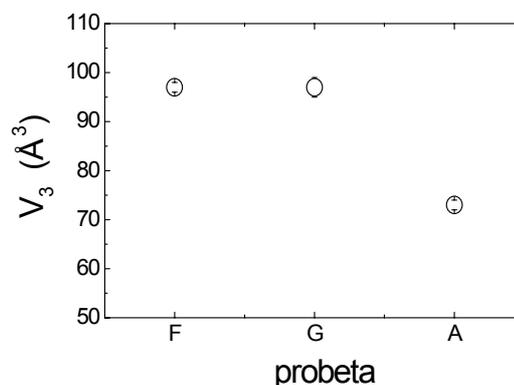


Figura 2. Volumen libre medido en probetas sometidas a diferentes procesos de enfriamiento durante su preparación produciendo diferente grado de cristalinidad. Ver texto.

IV. CONCLUSIONES.

Los diferentes procesos de enfriamiento de probetas de PP puro durante su fabricación producen modificaciones en el volumen libre y en la cristalinidad. Hasta el momento no se ha encontrado que los cambios de volumen libre se correlacionen con el grado de cristalinidad producido por dicho proceso, dentro del rango de variaciones de porcentaje de cristalinidad explorado.

En el compuesto binario estudiado se observa que con el agregado de fibra de vidrio el volumen libre promedio disminuye, respecto del medido en PP. Este comportamiento puede ser atribuido a contribuciones que tiene origen en la aniquilación de positrones en la misma carga y a la interfase matriz-FV en donde se forma una zona transcristalina.

Con el agregado de distintos porcentajes de EPR al compuesto binario para formar compuestos ternarios, se detectó un incremento del tiempo de vida promedio y, por ende, del volumen libre. Dado que la contribución al tiempo de vida del EPR tiene un efecto inverso a la que produce la aniquilación en FV, los valores de volumen libre promedio que aquí se reportan resultan de la contribución competitiva entre la aniquilación de positrones en sitios con FV y con EPR. Dada la escasa variación del contenido porcentual de FV respecto del rango amplio de concentraciones de EPR presentes en los compuestos ternarios, se considera que la contribución más significativa al incremento del volumen libre promedio puede atribuirse al EPR.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica. (PICT N° 12-14376 y PID N° 0435), Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires y Secretaría de Ciencia y Técnica (UNCentro), Argentina.

Referencias.

- 1- Djourelou N, Suzuki T, Shantarovich V, Dobrev T, Ito Y. *Radiat. Phys. Chem.* **72**, 13 (2005).
- 2- Djourelou N, He C, Suzuki T, Shantarovich V, Ito Y, Kondo K, Ito Y. *Radiat. Phys. Chem.* **68**, 689 (2003).
- 3- Eulalio C, Barbosa S, Capiati N. *Actas del Simposio Argentino de Polímeros SLAP'99*. 285 (1999).
- 4- Moore Jr. "Polypropylene Handbook". Hanser Pub. (1996). Elsevier. (1990).
- 5- Van der Ven. "Polypropylene and Other Polyolefins". 6- Barbosa S, Kenny J. *J. Reinf. Plast. Comp.* **18**, 421 (1999).
- 7- Barbosa S, Kenny J. *Polym. Eng. Sci.* **39**, 1880 (1999).
- 8- Mallon P en "Positron and Positronium Chemistry". Editores Y Jean, P. Mallon, D. Schrader, World Scientific, New Jersey (2003). p. 253.
- 9- Jean Y. *Mater. Sci. Forum* **175-178**, 59 (1995)
- 10- Salgueiro W, Ramos J, Somoza A, Goyanes S, Mondragón I. *Polymer*. **47**, 5066 (2006)
- 11- Salgueiro W, Somoza A, Marzocca A J, Consolati G. *Anales AFA* **15**, 264 (2004).
- 12- E.L. Charsley, S. B. Warrington. Ed. "Thermal Analysis-Techniques & Applications". The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1992).
- 13- Salgueiro W, Somoza A, Consolati G, Quasso F and Marzocca A. A consideración para su publicación en *phys. stat. sol. (c)*.
- 14- Kirkegaard P, Pedersen N y Eldrup M. "PATFIT Program Risø-M-2740" (RNL, Roskilde, Denmark, 1989).
- 15- Bartos J, Kristiak J, Kanaya T. *Physica B* **234-236**, 435 (1997).
- 16-- Dai Y, Wang B, Wang S, Jiang T, Cheng S. *Rad. Phys. Chem* **68**, 493 (2003).
- 17- Hugenschmidt C, Maier K. *Mat. Sci. Forum* **255-257**, 469 (1997).
- 18- Wimber P, DeSitter K, Dotremont C, Mullens S, Vankelecom I, Maurer F. *Macromolecules* **38**, 3776 (2005).
- 19- Folkes, M, in "Polypropylene Structure, Blends and Composites". J Karger Kocsis, Ed. Vol 3. Chapman & Hall. London (1995)
- 20- Dlubek G, Stejny J, Lüpke Th, Bamford D, Petters K, Hübner Ch, Alam M, Hill M. *J. Pol. Sci. B* **40**, 65 (2002).