Reporte Final

PROYECTO COAH-2016-C11-C11

Polimerización *in situ* de etileno y nanotubos de carbono con zirconocenos

Responsble: Dra. Odilia Pérez Camacho

RESUSMEN

El polietileno de alta densidad (PEAD) es un material económico, de alta resistencia a la abrasión y corrosión con propiedades barrera a la humedad, además de ser inerte a la mayoría de los productos químicos. Algunas de sus desventajas, tales como su baja resistencia mecánica, térmica, conductividad eléctrica y propiedades ópticas pobres, limitan sus aplicaciones. El PEAD también es utilizado en aplicaciones a la intemperie, por lo que se ve afectado por diversos factores ambientales como la radiación solar, temperatura, humedad, rayos UV, agentes contaminantes, entre otros. La obtención de nanocompuestos de PEAD mediante la adición de diferentes tipos de nanopartículas, incorporadas por diversos métodos, ha sido una de las opciones más utilizadas recientemente para ampliar las propiedades y gama de aplicaciones de éste material.

En el presente proyecto se sintetizaron nanocompositos de polietileno (PEAD) y nanotubos de carbono (NTC) mediante la técnia de polimerización *in situ* o "Polymerization Filling Technique" (PFT), utilizando como catalizadores derivados de metalocenos (complejos aluminohidruros de zirconocenos) en fase homogénea a diferentes condiciones de polimerización, características de polimerizaciones por coordinación en "slurry". Se utilizaron diferentes relaciones en peso de NTC (con respecto a la matriz polimérica), con la finalidad de estudiar el efecto de su contenido, tanto en las características químicas y eléctricas del producto final como en la estabilidad del sistema catalítico homogéneo, al ser mucho más sensible a la descomposición en presencia de nanopartículas. Los nanocompuestos obtenidos fueron caracterizados por

absorción atómica (AA), cromatografía de permeación en gel (GPC), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), análisis dinámico mecánico (DMA), difracción de rayos X (DRX), conductividad eléctrica y microscopía electrónica de barrido (SEM), mostrando dispersiones homogéneas de los NTC, y propiedades mecánicas mejoradas, con respecto al PEAD obtenido bajo condiciones de polimerización similares. Las propiedades físico-químicas y eléctricas de los nanocompósitos PEAD/NTC, también mostraron ser diferentes al PEAD, sintetizado como blanco bajo las mismas condiciones de polimerización.

PRINCIPALES RESULTADOS OBTENIDOS

Primeramente, se establecieron las condiciones de polimerización del sistema, tratando de utilizar bajas concentraciones de co-catalizador (MAO), el cual puede interferir con las nanopartículas adicionadas. Cabe recordar, que generalmente los sistemas en fase homogénea requieren concentraciones muy altas de co-catalizador ([Al]/[Zr] > 5000) debido a la mayor inestabilidad de los sistemas en solución.

Se evalúo la capacidad catalítica del sistema aluminohidruro de zirconoceno $\boldsymbol{nBuCp_2ZrH_3AlH_2}$ activado con MAO en fase homogénea a diferentes relaciones Al_{MAO}/Zr (1000, 1500 y 2000 mol/mol) en la polimerización de etileno con la finalidad de determinar la cantidad de MAO adecuada que produzca alta actividad catalítica en solución; para ello, el suministro de monómero se mantuvo constante durante la reacción de polimerización (42 psi) a una temperatura de 70 °C y 500 rpm, monitoreándose el consumo de etileno con un medidor de flujo másico durante una hora de reacción. De acuerdo con los resultados obtenidos en esta etapa, se seleccionó una relación Al/Zr = 2000. Posteriormente se llevaron a cabo polimerizaciones fijando la relación Al/Zr en 2000, y variando la concentración de catalizador entre $1x\ 10^{-5}$ y $3x10^{-6}$ mol de Zr. Los NTC fueron sometidos a un tratamiento térmico antes de ser introducidos a las reacciones de polimerización, con la finalidad de eliminar las trazas de humedad o sustancias próticas que puedan afectar al catalizador y desactiven la reacción.

El contenido de NTC en los compositos obtenidos se determinó teóricamente, con la cantidad de composito obtenido y se corroboró por TGA, obteniendo desde 4% hasta 40% de incorporación en las matrices poliméricas de polietileno de alta densidad

(PEAD).

Los nanocompuestos obtenidos fueron caracterizados por absorción atómica (AA), para determinar el contenido de Al residual proveniente del sistema catalítico, donde se corroboró que los residuos de Al fueron eliminados del polímero mediante el lavado con alcohol acidificado al término de la polimerización. Mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) se determinaron los pesos moleculares de los nanocompositos, utilizando una columna adicional para evitar el posible paso de los nanotubos a las columnas de permeación, cuyos pesos moleculares mostraron ser altos entre 100,000 y 500,000 g/mol. Lo anterior indica que el sistema catalítico fue lo suficientemente estable para lograr crecer las cadenas, obteniendo altos pesos moleculares. El comportamiento térmico de los nanocompositos de PEAD se determinó por calorimetría diferencial de barrido (DSC), donde las temperaturas de cristalización y fundido de los nanocompuestos de PEAD fue comparando con los correspondientes "blancos" (HDPE sin nanopartículas) obtenidos bajo las mismas condiciones de reacción y en cuyos resultados se observaron las transiciones exotérmicas (T_c) y endotérmicas (T_m), respectivamente, tanto del PEAD sin nanopartículas, así como del PEAD/NTC, donde la temperatura del pico de fusión se desplaza entre 1.89 a 4.51 °C, a medida que se incrementa el contenido de los NTC. Mediante difracción de rayos X (DRX), se observó la estructura cristalina del PEAD y la correspondiente a los NTC, donde se corroboró el efecto nucleante de los NTC en la matriz polimérica, a un contenido de NTC entre 15-30% en peso. Las microscopías electrónicas de barrido (SEM) mostraron dispersiones homogéneas de los NTC en la matriz de PEAD, donde se observó además la formación de redes interconectadas de los NTC, cuya determinación de conductividad eléctrica mostró propiedades correspondientes a materiales aislantes, semiconductores y conductores, conforme el contenido de NTC se incrementa en el nanocompósito. La pruebas mecánicas de los PEAD/NTC se determinaron mediante análisis dinámico-mecánico (DMA) en pastillas de polímero, utilizando los compósitos como *"masterbatches"* haciendo diluciones de los nanocompósitos con PEAD comercial (65050 Pemex). Todas las resinas presentaron resistencias alrededor de los 290 Kg/cm^2, flexión por encima de los 300Kg/cm^2 y en la mayoría mostraron módulos por encima de 6000 Kg/cm^2. Con la incorporación de NTC a la matriz polimérica de PEAD, se observó una disminución en la flexión del 10%, y un

aumento en el módulo de hasta 30%, de acuerdo al contenido de NTC. Cabe señalar que todas las propiedades físico-químicas y eléctricas determinadas para los diferentes compósitos de PEAD/NTC fueron comparadas con las propiedades del PEAD puro, evaluado bajo las mismas condiciones.

PRODUCTOS GENERADOS

Con el desarrollo del presente proyecto, se obtuvieron compósitos poliméricos de PEAD/ NTC altamente homogéneos, útiles como *masterbatch* para la dispersión de NTC mediante procesado en fundido (extrusión), cuya incorporación homogénea de al menos el 1% genera grandes cambios en las propiedades físico-mecánicas del material, incrementando hasta en un 30% el módulo de flexión, disminuyendo sólo el 10% la flexión del material.

Con el apoyo recibido en éste proyecto se graduará una alumna de doctorado (Cristal Cabrera Miranda) cuyo tema de doctorado se basa en la obtención de nanocompósitos de PEAD/NTC. Con los resultados obtenidos se encuentra en preparación un artículo científico, el cual se enviará a la brevedad a evaluación.

CUMPLIMIENTO DE LOS OBJETIVOS, METAS Y PRODUCTOS COMPROMETIDOS

Se cumplió con la mayoría de los objetivos y metas originalmente planteados en el proyecto, inclusive se obtuvieron una mayor cantidad de nanocompósitos útiles (materiales de mayor valor agregado que el PEAD) con propiedades sobresalientes con base en lo reportado. Se contribuyó a la formación de una alumna de doctorado, que está por titularse, utilizando investigación de alto nivel, lo cual dio lugar a la colaboración con otros grupos del extranjero dedicados a la polimerización por coordinación. Y a la colaboración con otros grupos nacionales dedicados a la caracterización de nanocompósitos de diferentes polímeros con NTC.