

NANOCOMPUESTOS DE POLICARBONATO, PC Y SILICATOS

Manuel Aguilar Vega* y Wilberth Herrera Kao

*Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.
Calle 43 No. 130, Col. Chuburná de Hidalgo, cp 97200, Mérida, Yuc., México
mjav@cicy.mx y gywahkao@cicy.mx*

Abstract- Se prepararon mezclas de bisfenol-A policarbonato, PC, y diferentes concentraciones de nanopartículas de aerosil R-972 con y sin ayuda de proceso. En el primer caso se realizaron mezclas del PC con Aerosil R-972 tal como se recibió y en la segunda parte se usó como ayuda de proceso el ácido esteárico. A partir de estas mezclas se prepararon películas con diferentes concentraciones de nanopartículas por el método de solución y evaporación del solvente. Se analizaron mezclas con un contenido de 1, 5, 7.5, 10, 12.5 y 15 % en peso de aerosil con respecto al peso total del PC. Se caracterizaron sus propiedades térmicas por medio de DSC; TGA y se determinaron sus propiedades mecánicas. Los resultados obtenidos, muestran una disminución en la transparencia en las películas con aerosil sin ayuda de proceso conforme aumenta la concentración de las nanopartículas, mientras que para las películas con partículas donde las mezclas fueron preparadas con la ayuda de proceso, todas resultaron ser transparentes en todo el rango de concentraciones que se prepararon. Por otro lado, se observó que se presentan mayores valores del módulo de Young para las películas preparadas a partir de las mezclas con nanopartículas con ayuda de proceso, y que el valor de este aumenta conforme aumenta la concentración de las nanopartículas. Esto se atribuye a la rigidez proporcionada por las nanopartículas y a su mejor distribución. Sin embargo, se observó que las propiedades térmicas disminuyen debido a la plastificación producida por la ayuda de proceso en este caso el ácido esteárico.

Introducción

Los nanocompuestos de polímeros (PNCs por sus siglas en inglés), están formados por partículas inorgánicas de dimensiones nanométricas dispersas en una matriz polimérica de una sola fase o multifase [1]. El interés en este tipo de materiales estriba en que estos presentan propiedades superiores a los materiales compuestos convencionales aun cuando las cantidades de las nanopartículas son pequeñas, entre 3-5 % en peso. Por otra parte, una buena combinación de la fase inorgánica, que proporciona las nanopartículas, con la matriz podría proporcionar propiedades únicas reduciendo con ello el costo y el peso de los artículos finales en comparación a los materiales compuestos obtenidos a partir de micropartículas de sílica y talco [2].

Así, se ha reportado que entre las propiedades que experimentan un mejoramiento sustancial se encuentran: propiedades mecánicas (esfuerzo, módulo y estabilidad dimensional); disminución de la permeabilidad a los gases, agua e hidrocarburos; estabilidad térmica; retardancia a la flama y reducción de emisiones de humo; resistencia química y conductividad eléctrica [3,4,5]. En la literatura se reporta la obtención de estos compuestos empleando bajas concentraciones de silicatos (< 5 % en peso) en matrices de poliamidas, policaprolactona, alcohol vinílico polipropileno y PET, en los cuales han demostrado mejorar las propiedades como barrera de los gases en comparación a los compuestos convencionales de dos o más fases [6,7].

En el presente trabajo la preparación de películas obtenidas a partir de nanocompuestos de bisfenol-A Policarbonato, PC/aerosil R-972 y el efecto de la concentración de aerosil en la mezcla son estudiados. Las propiedades térmicas, la dispersión de la sílica, y el comportamiento de las propiedades mecánicas fueron caracterizadas por medio de Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC, Análisis Termogravimétrico, TGA, medición de propiedades mecánicas a tensión.

Sección Experimental

Los materiales inicialmente usados en este trabajo son bisfenol-A Policarbonato, PC, obtenido de General Electric (GE), nanopartículas de aerosil R-972 con un tamaño de diámetro promedio de 16 nm obtenido de Degussa, como disolvente se utilizó inicialmente cloroformo y posteriormente cloruro de metileno ambos de J.T. Baker. También se usó alcohol isopropílico obtenido de Aldrich Chemical como solvente y como ayuda de flujo ácido esteárico de Productos Químicos de Monterrey. Las películas de policarbonato fueron preparadas disolviendo el policarbonato en cloruro de metileno; una vez formada la solución se le adicionó nanopartículas de aerosil R-792, sin tratamiento, en concentraciones de 1, 5, 7.5, 10, 12.5 y 15 % p/p. Posteriormente la solución obtenida fue vertida sobre una placa de vidrio previamente colocada dentro de una bolsa de polietileno para preservar la atmósfera de solvente y mantener una eliminación lenta y constante del disolvente. Para la obtención de las películas con aerosil tratadas con ácido esteárico fue necesario recubrir primero las nanopartículas con ácido esteárico, (el cual también trabaja como ayuda de proceso durante el mezclado del PC), disolviendo el ácido esteárico en alcohol isopropílico, y agregando posteriormente las nanopartículas en un baño de ultrasonido por 45 min. Posteriormente, las partículas tratadas se mezclaron con el policarbonato en un plasticorder de la marca C. W. Brabender, Inc., en una cámara de 25 cm³ previamente calentada a 250°C, a una velocidad de 70 rpm por un tiempo de 8 minutos. Las concentraciones de aerosil en la mezcla fueron de 1, 5, 7.5 y 10 % en p/p. La obtención de las películas con aerosil tratadas con ácido esteárico se hizo disolviendo la mezcla de policarbonato y partículas de sílica en cloruro de metileno. Una vez formada la solución esta fue vertida sobre una placa de vidrio previamente colocada dentro de una bolsa de polietileno para preservar la atmósfera de cloruro de metileno y mantener una eliminación lenta y constante del disolvente.

El comportamiento de la T_g en las películas de PC con nanopartículas de aerosil con y sin ayuda de proceso, secadas a 120°C por 48 horas fueron determinadas en un DSC-7 de Perkin Elmer, Inc.. El intervalo de temperatura empleado para la determinación fue de 40 a 200°C a una rampa de calentamiento de 10°C/min y bajo atmósfera de nitrógeno. La estabilidad y la temperatura de degradación fueron determinadas en un TGA-7 de Perkin Elmer en un intervalo de temperatura de 50 a 650°C usando una rampa de calentamiento de 10°C/min bajo una atmósfera de nitrógeno. Las propiedades mecánicas a tensión fueron determinadas en un equipo Minimat utilizando una celda de 20 kg, a una velocidad de 0.5 mm/min en el sistema de tensión. Las dimensiones de las muestras fueron de 60 mm de largo, aproximadamente entre 0.03 y 0.05 mm de espesor, 10 mm de ancho y una distancia entre modazas de 40 mm. Los resultados son el promedio de al menos 5 muestras.

Resultados y Discusión

Las películas obtenidas mediante el proceso de mezclado mecánico del PC en la cámara de partículas tratadas con ácido esteárico, y posteriormente disuelta la mezcla en cloruro de metileno, resultaron ser completamente transparentes, no se observa la presencia de partículas en el interior o la superficie de la película. En contraste, en las películas obtenidas de las mezclas de partículas y PC sin tratamiento alguno, simplemente disolviendo directamente, son visibles los aglomerados de partículas dentro de la película; además, también se observa un aumento en la opacidad conforme aumenta la concentración de las partículas en las películas.

El comportamiento térmico para las películas secadas a 120°C por 48 horas a vacío, obtenido por DSC, se muestra en la Figura 1. En esta figura se observa una temperatura de transición para el policarbonato, PC, en 147°C. Por otra parte, se observa que las películas que tienen las nanopartículas de Aerosil presentan valores de Tg ligeramente menores que la Tg del PC puro. Este comportamiento probablemente se atribuye a que las nanopartículas forman aglomerados dentro de la matriz de PC. También se observa que las películas que tienen las nanopartículas recubiertas con el ácido esteárico presentan valores de Tg menores que las que no han sido tratadas. En la figura se observa que el valor de la Tg decrece conforme aumenta la concentración de las nanopartículas. Esta disminución en el valor de la Tg puede atribuirse a la presencia de ácido esteárico en las partículas el cual actúa como un plastificante. En el caso de las películas con nanopartículas sin recubrir, esta presentan valores de Tg con ligeramente menores a la del PC puro y que no cambian conforme aumenta la concentración de nanopartículas.

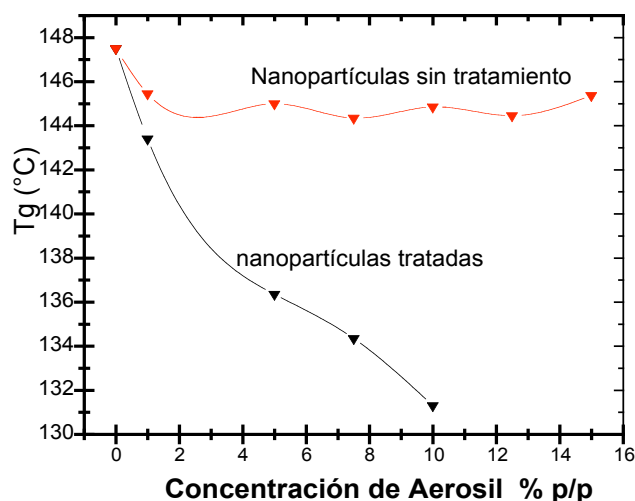


Figura 1. PC relleno con nanopartículas de Aerosil R-972 con y sin ayuda de proceso.

En la Figura 2. Se muestran los resultados del análisis termogravimétrico para determinar el inicio de la descomposición de las películas rellenas con nanopartículas de Aerosil sin recubrir y secadas a 120°C por 48 horas a vacío.

En esta figura se observa que las películas que contienen Aerosil sin ayuda de proceso presentan temperaturas de descomposición más bajas que la del PC puro. También se observa que la diferencia de la temperatura de inicio de la descomposición para las películas cargadas con aerosil es pequeña, aun cuando aumenta la concentración de las nanopartículas en la mezcla. Esto podría implicar que algún aditivo usado en el tratamiento de las partículas de aerosil inicia la descomposición del PC antes.

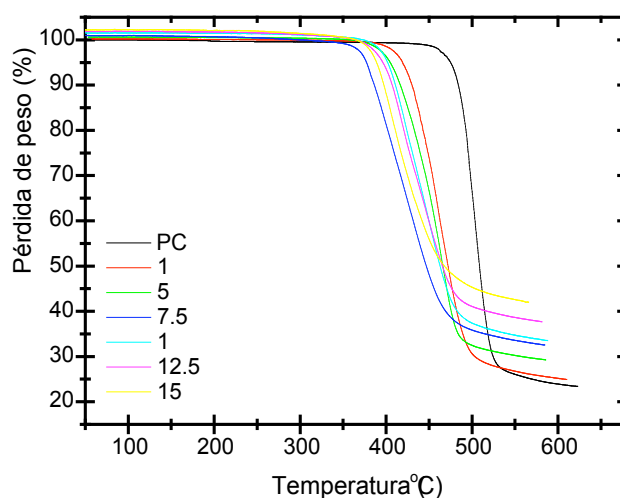


Figura 2. Resultados de TGA para PC relleno con nanopartículas de aerosil R-972 sin ayuda de proceso.

En la Figura 3. se muestran los resultados obtenidos por TGA para las películas rellenas con nanopartículas de Aerosil recubiertas con ácido esteárico y secadas a 120°C por 48 horas a vacío.

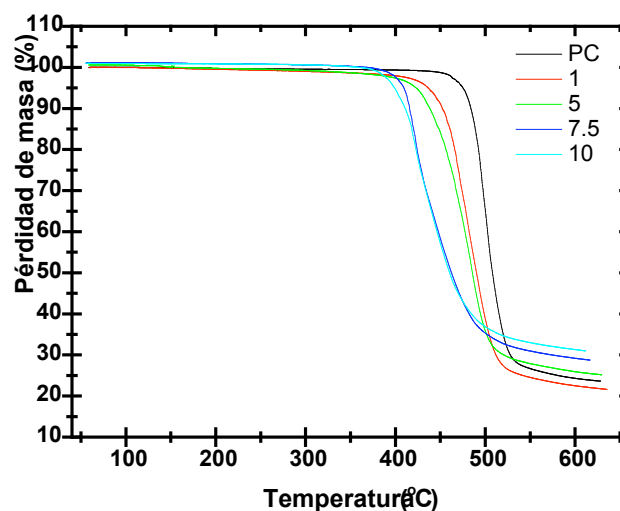


Figura 3. Resultados de TGA para PC relleno con nanopartículas de aerosil R-972 con ayuda de proceso.

En esta figura se puede observar que la concentración de nanopartículas de aerosil tratadas con ácido esteárico disminuye la temperatura de inicio de la descomposición, T_d , conforme aumenta la concentración de Aerosil en las películas. En este caso el comportamiento indica que la carga de nanopartículas disminuye en general la T_d del policarbonato en estos compuestos.

El módulo de Young, E , para las películas cargadas con nanopartículas con o sin ácido esteárico se muestran en la Figura 4. En esta figura se observa que las películas que fueron preparadas en solución y usando las partículas de Aerosil tal como las entrego el proveedor presentan un E más alto que el módulo del PC sin carga. Además,

se observa que el valor máximo en el módulo se obtiene con una concentración de 5% (p/p) de partículas y un aumento en la concentración de las nanopartículas disminuye el valor en el módulo a valores cercanos a los de la matriz de PC.

Cuando se compara con los resultados para el módulo de las películas obtenidas mezclando primero nanopartículas recubiertas con ácido esteárico, se observa que el valor en el módulo se incrementa en forma similar a bajas concentraciones al obtenido para las partículas no tratadas. Pero cuando la concentración de partículas alcanza el 7.5% (p/p) el módulo se duplica. Estos resultados nos indican que las partículas sin ácido a bajas concentraciones logran, a pesar de estar aglomeradas, impartir refuerzo a la matriz de PC; sin embargo, cuando la concentración aumenta se aglomeran y esto cúmulos de partículas tienen muy poco efecto de refuerzo. En el caso de las partículas tratadas, la eliminación de cúmulos de partículas visibles indica una mejor dispersión de estas en la matriz lo cual parece contribuir a reforzar mas efectivamente la misma. En el caso de las partículas tratadas el módulo de Young aumenta con la concentración lo cual se atribuye a una mejor interacción entre la partícula y la matriz favorecida por el ácido esteárico y el método de preparación utilizado.

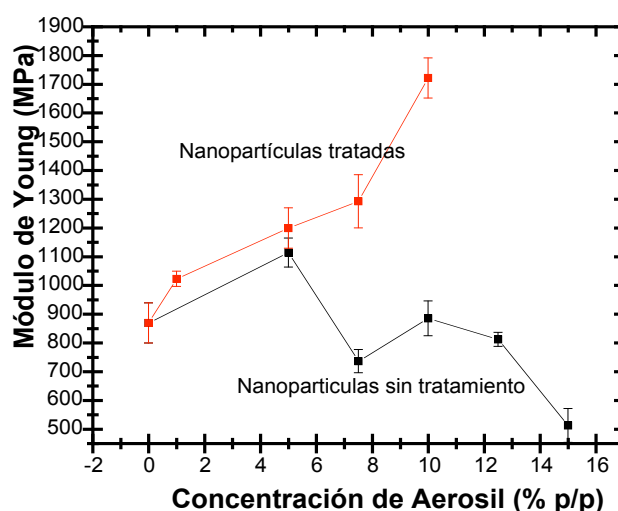


Figura 4. Comportamiento del módulo de Young obtenido para películas obtenidas por soluciones directas y mezcladas.

El límite en la concentración de nanopartículas para las películas que fueron mezcladas con partículas tratadas con ácido esteárico en la cámara de mezclado no puede precisarse con certeza aunque se ha reportado que es un 10% (p/p). Lo que fue posible observar en este trabajo es que con el 10% (p/p) de partículas la película se vuelve muy rígida y falla en el punto en donde esta sujeta por la mordaza. Este comportamiento fue similar en ambos materiales.

Referencias

- 1) Danumah C., Bousmina M., y Kaliaguine S., *Macromolecules*, **2003**, 36, 8202-8209.
- 2) Pattanayak Asim y Jana Sadhan C., *Polymer*, **2005**, 46, 3275-3288 y 3394-3406.
- 3) Maiti Pralay, Hoai Nam Pham y Okamoto Masami, *Macromolecules*, **2002**, 35, 2042-2049.

- 4) Hwan-Man Park, Xuemei Liang, Amar K. Mohanty, Manjusri Misra y Lawrence T. Drzal, *Macromolecules*, **2004**, 37, 9076-9082.
- 5) Hanying Zhao y Devon A. Shipp, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 2693-2695.
- 6) Bharadwaj R.K., *Macromolecules*, **2001**, 34, 9189-9192.
- 7) Wentao Liu, Xingyou Tian, Ping Cui, Yong Li, Kang Zheng y Ye Yang, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 91, 1229-1232.