

Nanocompuestos magnéticos híbridos basados en PVC plastificado: Caracterización Mecánica y Magnética

O. S. Rodríguez-Fernández¹, F. Y. Castellanos¹, R. Betancourt¹, I.G. Yáñez-Flores¹
Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No. 140, C.P.
25253. Saltillo, Coahuila, México. oliverio@ciqa.mx

1. Resumen

Dos sistemas diferentes de nanocompuestos de PVC se prepararon usando magnetita. En un caso, el PVC no se reticula; en el segundo caso las partículas de magnetita se modificaron con 3-aminopropil-trietoxysilano (ATES) con la idea de entrecruzar el PVC. Con los dos sistemas se prepararon plastisoles, mezclando DOP, PVC y el ferrofluido conteniendo las nanopartículas de magnetita. A partir de los plastisoles se obtuvieron películas mediante la técnica de vaciado. Los nanocompuestos así obtenidos se caracterizaron mediante Magnetometría de Muestra Vibrante. Los dos sistemas mostraron un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente con una disminución esperada debida a efectos superficiales. Se obtuvieron las curvas esfuerzo-deformación y el compuesto reticulado presentó un mayor módulo. El comportamiento viscoelástico fue evaluado mediante DMA; se observó una extensión de la región elástica. Mediante extracción Soxhlet se determinó un contenido de gel del 5 al 10 %, para el sistema reticulado confirmando los resultados anteriores.

2. Introducción

La síntesis y caracterización de materiales novedosos con propiedades optimizadas, ha sido objeto de importantes esfuerzos de investigación de materiales. Un enfoque adecuado ha sido el desarrollo de materiales compuestos, los cuales combinan las propiedades de sistemas individuales, tales como nanopartículas magnéticas y matrices poliméricas. El estudio de nanopartículas magnéticas ha atraído considerable interés, desde dos puntos de vista: fundamental, debido a la búsqueda de entendimiento de los fenómenos que gobiernan el comportamiento del material compuesto, y aplicado, debido a la variedad de posibles aplicaciones [1-3]. El policloruro de Vinilo (PVC), es uno de los polímeros más versátiles, dependiendo de la formulación, es posible obtener materiales rígidos y flexible. A partir de plastisoles, es posible obtener materiales flexibles con diferentes características dependiendo de los aditivos utilizados, dentro de estos aditivos es posible incorporar sistemas de reticulación, que pueden ser utilizados para mejorar las propiedades mecánicas[4]. En este trabajo se prepararon dos sistemas en uno de ellos se utilizaron nanopartículas de magnetita modificadas con 3-aminopropil-trietoxysilano (ATES), el cual efectivamente produce la reticulación del PVC. El uso de ferrofluidos para preparar plastisoles de PVC y nanocompuestos ya ha sido reportado en trabajos previos[4]. Lo que aquí se reporta como novedoso es el uso de nanopartículas modificadas para reticular el PVC y a la vez tener un material compuesto con propiedades magnéticas.

3. Condiciones Experimentales

3.1 Modificación superficial de la magnetita. Mediante el método de co-precipitación química se obtuvo la magnetita, la cual se modificó superficialmente con 3-aminopropil-trietoxysilano (ATES). Estas nanopartículas se caracterizaron por FTIR.

3.2 Síntesis del ferrofluido. El ferrofluido se obtuvo mediante el método de peptización usando como líquido portador el plastificante di octil ftalato (DOP)

3.3 Preparación del Plastisol. Los plastisoles se prepararon utilizando una resina de emulsión PVC (K= 69), 100 phr, un estabilizador térmico de Ba/Cd (2 phr) y di-octil ftalato (140 phr) como plastificante.

3.4 Preparación de los nanocompuestos. Con los plastisoles obtenidos se prepararon películas mediante la técnica de depositación y gelado (185°C). En los sistemas conteniendo magnetita el plastificante fue sustituido por el ferrofluido conteniendo la magnetita, siempre manteniendo la misma concentración de plastificante.

3.7 Propiedades magnéticas de los nanocompuestos. Las curvas de magnetización se obtuvieron utilizando un magnetómetro de muestra vibrante Lakeshore 7300.

3.7 Mediciones reológicas. Se utilizó un analizador DMA para la determinación de las propiedades viscoelásticas.

3.9 Propiedades mecánicas. Se evaluaron a temperatura ambiente utilizando un tensilómetro Instron a una velocidad de mordaza de 50 mm/min.

4. Resultados y discusión.

4.1.- Caracterización de la Magnetita modificada.

El espectro infrarrojo de las partículas de Fe_3O_4 obtenidas de la reacción de coprecipitación química y secadas a vacío durante 2 horas se muestran en la Figura 1a. En el espectro se aprecian dos bandas asociadas a la vibración de los enlaces O-H. La primera que se encuentra entre 3700 y 3000 cm^{-1} , corresponde a la vibración por estiramiento (de enlaces O-H), mientras que la segunda señal, que aparece entre 1700 y 1600 cm^{-1} , corresponde a la flexión de estos mismos enlaces. Así mismo, la muestra presenta una banda de absorción muy intensa en 580 cm^{-1} correspondiente a los enlaces Fe-O en los sitios tetraédricos y octaédricos de la estructura tipo espinela que normalmente adopta la magnetita. Resultados muy similares se observan en figura 1b, para la muestra modificada superficialmente con 3-aminopropiltrietoxysilano. Aparecen unas bandas muy intensas correspondientes al enlace Si-CH₃ en una longitud de onda de 1400, 1260 cm^{-1} , y otra a 900 atribuida a las vibraciones de los estiramientos del enlace Si-OH o los grupos Si-O provenientes del tratamiento superficial de las partículas. También al igual que en la muestra anterior se observa una banda alrededor de 580 cm^{-1} de los enlaces Fe-O.

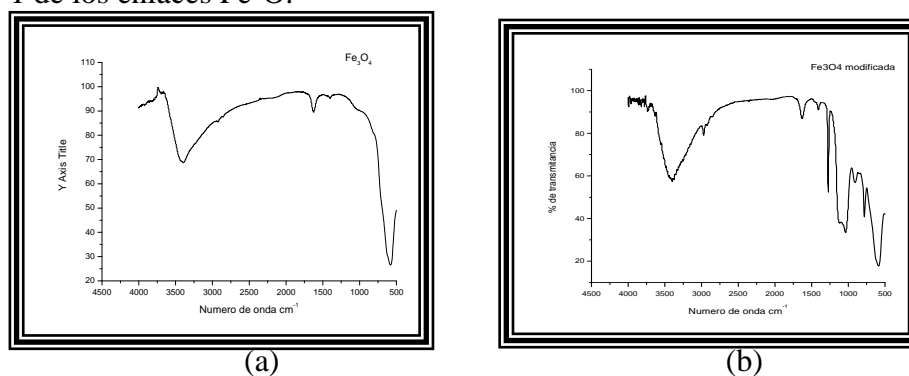


Figura 1 Espectro infrarrojo de las partículas Fe_3O_4 sin modificar (a) y modificadas (b)

4.2 Magnetometrías de magnetita sin modificar y magnetita modificada.

En la Figura 2 se muestran los resultados obtenidos de la magnetometría de muestra vibrante para la muestra de magnetita sin modificar y para la magnetita modificada observándose un cambio en las propiedades de magnetización. La muestra sin tratamiento superficial presenta mayor valor de magnetización. Se obtiene un diámetro de partícula de 5.2

nm para la magnetita sin modificar y para la magnetita modificada se obtiene un diámetro de partícula de 5.6 nm.

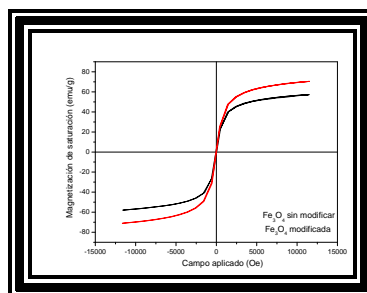


Figura 2 Magnetometría de magnetita sin modificar y magnetita modificada.

4.3 DMA de nanocompuestos obtenidos con magnetita sin modificar y magnetita modificada.

En las figuras 3a y 3b se presentan los resultados del análisis dinámico mecánico para los dos tipos de nanocompuestos preparados, en ambos casos, podemos observar la disminución de ambos módulos con respecto a la temperatura, lo cual era de esperarse, la primera inflexión en la curva del módulo de almacenamiento corresponde a la temperatura de transición vítrea; a esta temperatura las cadenas del polímero pasan de un estado rígido a un estado de movilidad molecular reflejándose en una disminución de la rigidez del material. Estas curvas también proveen información importante en relación al comportamiento viscoelástico del material. A bajas temperaturas predomina el comportamiento elástico del material (el módulo de almacenamiento es mayor que el módulo de pérdida), posteriormente al incrementarse la temperatura el material eventualmente fluye (predominio del comportamiento viscoso sobre el comportamiento elástico), en este caso el valor del módulo de pérdida es mas alto que el valor del módulo de almacenamiento. En nuestro caso tenemos dos sistemas, uno de ellos en los cuales la magnetita no está modificada y el otro en el cual se modificó la magnetita con el aminosilano con la idea de reticular el PVC. También podemos observar el cruce de los módulos, que indican la transición del estado elástico al viscoso, para el caso del sistema con magnetita sin modificar el cruce ocurre a aproximadamente a 85°C. En el caso de la figura 3b, que corresponde al nanocompuesto preparado con magnetita modificada, la transición del módulo elástico al viscoso se presenta a una temperatura de 105°C esto nos indica que la región elástica se prolonga hasta temperaturas mayores como consecuencia de la reticulación del material.

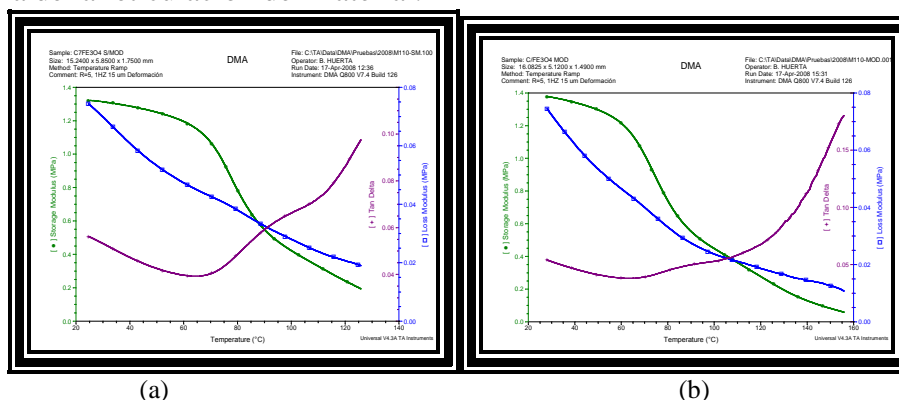


Figura 3. Comportamiento viscoelástico de nanocompuestos obtenidos (a) con magnetita sin modificar y (b) con magnetita modificada con ATEs

4.4 Contenido de insolubles

Por medio de la extracción Soxhlet se determinó que la película de magnetita sin modificación presenta un contenido de insolubles del 0%, por lo tanto se llega a la conclusión

NAN

de que no se cuenta con un material reticulado. Sin embargo, para la película de magnetita modificada se obtuvo un contenido de material insoluble entre el 5% al 10% por lo que esto confirma que hay material reticulado en el PVC. La magnetita modificada con el aminosilano está reticulando el PVC, el mecanismo que se propone es similar al propuesto por Rodríguez (5,6) y Kelner (7,8). Los grupos siloxano están unidos a la magnetita y el grupo amino produce una sustitución nucleofílica en el PVC, con la consecuente eliminación de HCl.

4.5 Propiedades Mecánicas

En la tabla 1 se presentan los resultados de propiedades mecánicas de los sistemas estudiados y su comparación con el blanco (material sin magnetita ni aminosilano). Se puede observar comparando con el blanco que las propiedades mecánicas, disminuyen elongación a la ruptura (-20%) , tensión a la ruptura (-25%) y módulo (-10%), esto es debido a la incorporación de la carga magnética. Sin embargo, en la formulación que contiene magnetita modificada la disminución en la elongación a la ruptura es menor (-15%), la tensión a la ruptura permanece prácticamente igual (-2.5%) y el módulo se incrementa (+25%), estos resultados son congruentes con los reportados en la literatura para sistemas reticulados con aminosilano (6,7). El efecto del agente reticulante es producir una matriz polimérica con una mayor rigidez (mayor módulo) y con menor capacidad de deformación (menor elongación), en nuestro caso la tensión a la ruptura no se vio afectada

Tabla 1. Propiedades mecánicas de los nanocomposites preparados con magnetita sin modificar y modificada con ATES

	Blanco	Magnetita	Magnetita modificada
Esfuerzo tensil (MPa)	40	30	39
Elongación a la ruptura (%)	475	380	400
Tensile Modulus (MPa)	40	36	51

5. Conclusiones

Fue posible obtener nanopartículas de magnetita modificadas superficialmente con el aminosilano. Con estas partículas modificadas fue posible obtener un plastisol de PVC y un nanocompuesto de PVC.

El PVC fue reticulado y se observó un incremento en las propiedades mecánicas.

En este estudio fue posible demostrar la factibilidad de preparar ferrofluidos utilizando como líquidos portadores plastificantes y posteriormente preparar plastisoles y películas con características magnéticas.

6. Referencias.

- [1] Chao Liu, Adam J. Rondinone, Z. Jhon Zhang; Pure Applied Chemistry; 72 (2000) 37-45
- [2] R. D. McMichael, R. D. Shull, L. J. Swartzendruber, L. H. Bennet; Journal of Magnetism and Magnetic Materials; 111 (1992) 29
- [3] Leonard I. Nass; Encyclopedia of PVC; Ed. Marcel Dekker Inc.; USA (1976)
- [4] O. S. Rodríguez-Fernández, C. A. Rodríguez Calzadiaz, I. G. Yáñez-Flores, S. M. Montemayor, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 320, e81-e84 (2008).
- [5] O.S. Rodríguez-Fernández, M. Gilbert, J. Applied Polymer Science; 66; 2121-2128 (1998).

- [6] O. S. Rodríguez Fernández, M. Gilbert; Polymer Engineering and Science; 39; Issue 7; 1199 – 1206 (1999).
- [7] I. Kelnar, M. Schätz, Journal of Applied Polymer Science; 48; 657-668 (1993).
- [8] I. Kelnar, M. Schätz, Journal of Applied Polymer Science; 48; 669-676 (1993).