

## Incorporación de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> no modificadas, como nanorellenos a una matriz poliacrítica

CASTILLO, Ruben\*†, CAMPILLO, Bernado, ROMO, Angel

Recibido 15 de Enero, 2015; Aceptado 6 de Marzo, 2015

### Resumen

La adición de nanopartículas en materiales poliméricos ha cambiado drásticamente las propiedades de los polímeros, generando una nueva clase de materiales compuestos con diferentes propiedades y funcionalidades adicionales. En este trabajo se ha investigado la influencia de la incorporación de nanopartículas inorgánicas; tales como dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>), sobre las propiedades en película de una matriz de látex poliacrítico. Las películas de látex fueron obtenidas de una serie de emulsiones sintetizadas mediante polimerización por emulsión, vía radicales libres en medio acuoso. La caracterización fue realizada mediante, calorimetría diferencial de barrido (DSC), reología, Deformación uniaxial, ángulo de contacto y análisis dinámico mecánico (DMA). El análisis de las propiedades térmicas y mecánicas mostró una disminución del módulo de Young y temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub> en la presencia de SiO<sub>2</sub>, como se demuestra por el análisis mecánico dinámico y deformación uniaxial. Por otra parte, las mediciones del ángulo de contacto con agua demostraron aumento significativo en el comportamiento hidrofóbico al incorporar SiO<sub>2</sub>. Estos resultados mostraron que las nanopartículas de óxido influyeron en gran medida las propiedades físicas y mecánicas de la matriz poliacrítica.

**Polímeros, nanocompuestos, SiO<sub>2</sub>**

### Abstract

The addition of nanoparticles into polymeric materials has changed dramatically the properties of the host polymers, promising a novel class of composite materials with different properties and added functionalities. In the present work we have investigated the influence of the incorporation of inorganic nanoparticles and metal oxides, such as silicon (SiO<sub>2</sub>), on film properties of a matrix of polyacrylic latex. The characterization was performed by, differential scanning calorimetry (DSC), rheology, uniaxial deformation, contact angle and dynamic mechanical analysis (DMA). The analysis of the thermal and mechanical properties showed a decrease of Young's modulus and glass transition temperature T<sub>g</sub> in the presence of spherical nanoparticles, as demonstrated by the dynamic mechanical analysis and uniaxial tensile analysis. Moreover, water contact angle measurements demonstrated significant increase in hydrophobic behavior when incorporating SiO<sub>2</sub>. These results showed that the metallic oxides nanoparticles greatly influenced the physical and mechanical properties of the neat polyacrylic matrix.

**Polymer, Nanocomposites, SiO<sub>2</sub>**

**Citación:** CASTILLO, Ruben, CAMPILLO, Bernado, ROMO, Angel. Incorporación de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> no modificadas, como nanorellenos a una matriz poliacrítica. Revista de Sistemas Experimentales 2015, 2-2: 66-70

\* Correspondencia al Autor (Correo Electrónico: kstper@hotmail.com)

† Investigador contribuyendo como primer autor.

## Introducción

Los nanocompuestos Polímeros son materiales obtenidos mediante la dispersión de nanorelleno (nanopartículas) en una matriz polimérica, esto con la finalidad de inducir mejoras en propiedades y cualidades. Hay tres métodos más comunes para la obtención de nanocompuestos poliméricos, el primero es la mezcla en masa fundida (ampliamente usada por la industria, ya que no se requiere ningún disolvente) (ME Romero-Guzmán, 2008) (M.E. Romero-Guzmán, 2011), como segundo método tenemos la polimerización in-situ (Chorng-Shyan, 2008) (Baghdachi, 2007) (M.L. Hernández-Vargas, 2011), y la disolución de disolvente de matriz de polímero y la mezcla con las nanopartículas (Y Chena, 2011) (X Tong, 2002). Actualmente contamos con un amplio gama de nanorellenos utilizados en la generación de nanocompuestos poliméricos, por ejemplo: nanoarcillas, nanotubos de carbono, nano fibras poliméricas electro hiladas, grafenos, y nanopartículas híbridas orgánico-inorgánicos tales como silsesquioxano poliédrico (POSS) (Damien M. Marquis, 2013) (Paul Holister, 2003). El efecto que tienen estas sobre las propiedades de los materiales compuestos depende de su concentración, el tamaño de partícula y forma, tamaño del agregado, características de la superficie. Ahora hay una comprensión más clara de las ventajas que ofrece la inclusión de nanopartículas en una matriz polimérica, el tipo de nanorelleno dictamina las propiedades y beneficios para la matriz polimérica. Por ejemplo, las nanopartículas de alúmina y nanoarcillas pueden inducir resistencia a la llama; las nanopartículas de plata pueden inducir propiedades antibacterianas; nanopartículas de sílice pueden inducir propiedades hidrófobas; nanoarcillas también pueden inducir propiedades de barrera, además de efectos significativos en las propiedades mecánicas de estos materiales compuestos. (Raymond, 2009) (Damien M. Marquis, 2013)

En la presente investigación, se sintetizaron nanocompuestos poliacrílicos, incorporando nanopartículas de SiO<sub>2</sub> como nanorelleno, vía polimerización en emulsión, modo por lotes, es decir, la polimerización in-situ (ML Hernández-Vargas, 2011) (Jordi, 2009). Los cuales fueron caracterizo mediante Calorimetría diferencial de barrido DSC para la determinación de las transiciones térmicas; Reología; deformación uniaxial para determinar las propiedades mecánicas; ángulo de contacto con agua para la determinación del grado de hidrofocidad de los nanocompuestos. Determinando así el efecto de la incorporación de esta nanopartícula sobre las propiedades del poliacrílico puro, es decir si se genera un material hidrofóbico en presencia de la nanopartícula de SiO<sub>2</sub> y con un aumento en propiedades termomecánicas, candidato a una aplicación de protección de corrosión o absorción de agua. A continuación se discuten los resultados obtenidos.

## Experimentación

Para la preparación de los nanocompuestos se utilizaron los monómeros de metacrilato de metilo, acrilato de butilo y ácido acrílico. Los monómeros fueron purificados, utilizando removedor de inhibidor, para la eliminación de hidroquinona, antes de los experimentos de polimerización. El proceso de polimerización en emulsión se realizó bajo condiciones de reflujo a 80 ° C, utilizando un iniciador de radicales y agente tensoactivo. Las nanopartículas (SiO<sub>2</sub>) se dispersaron en agua destilada. La mezcla de monómeros, agente tenso activo de carácter iónico, nanopartículas y el iniciador radicalario se añadieron al matraz antes de iniciar la polimerización, el cual fue reaccionando durante 4hrs. El látex nanopartículas-acrílico resultante se filtró para eliminar el material no reaccionado.

## Instrumentación

Dado que los poliacrílicos al utilizarlos forman una capa o película cuando se evapora el disolvente, por lo que se prepararon discos de masa constante en platos de teflón a partir de los látex sintetizados.

## Propiedades Térmicas

La Temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , de los discos, fue determinada mediante calorimetría diferencial de barrido, a una tasa de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , utilizando un DSC 6000. Los Valores de  $T_g$  fueron corroborados mediante pequeñas deformaciones oscilatorias por corte, usando el reómetro CVO® de tensión controlada. El reómetro CVO, equipado con accesorio de placas paralelas de 25 mm de diámetro, los rampeados de temperatura se llevaron a cabo, dentro del régimen viscoelástico lineal, con escaneo a  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  y 1 Hz.

## Propiedades de Mojabilidad

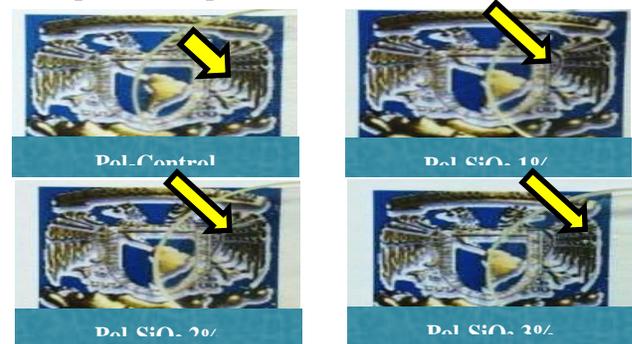
Las mediciones de ángulo de contacto con agua de los materiales compuestos se llevaron a cabo con un instrumento diseñado para la determinación de esta propiedad (R Castillo-Perez, 2012). Las imágenes fueron adquiridas con una cámara digital MotiC1000. El volumen de la gota se mantuvo a  $1\ \mu\text{l}$  usando un micro jeringa. Para mayor precisión, las mediciones se repitieron 5 veces en diferentes regiones de la misma muestra.

## Propiedades Mecánicas

El Módulo mecánico se determinó mediante deformación por tracción uniaxial usando el equipo de tracción mini TST-350. Deformación por tracción realizada a  $5\ \text{mm}/\text{min}$ , temperatura ambiente.

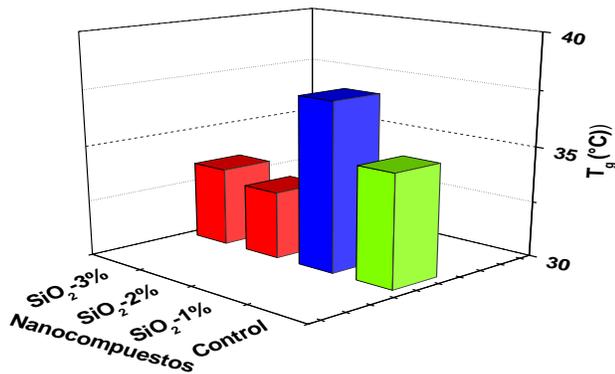
## Resultados y discusión

Los discos del poliacrílico puro y los nanocompuestos fueron examinados utilizando microscopía óptica, con el fin de investigar si los materiales se mantuvieron ópticamente transparentes (como se esperaba en nanopartículas bien dispersadas) o mostraron evidencia de la aglomeración de nanopartículas. La Figura 1 muestra las micrografías ópticas de acrilato puro y los nanocompuestos. El poliacrílico puro, es un polímero ópticamente transparente, como se muestra en la Figura 1a. Los nanocompuestos con incorporación de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  de 1 @ 3%, mantienen su transparencia óptica.



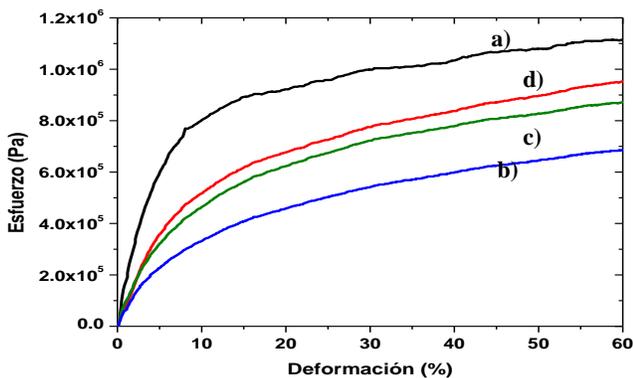
**Figura 1** Transparencia óptica a la luz visible de (a) poliacrílico puro (b)  $\text{SiO}_2$ -1%, (c)  $\text{SiO}_2$ -2% y (d)  $\text{SiO}_2$ -3%. Las películas transparentes se muestran colocadas encima del logotipo de la Universidad Nacional Autónoma de México

Los valores de temperatura de transición vítrea  $T_g$  obtenidos por pequeñas deformaciones oscilatorias por corte, mediante el reómetro CVO. Las Rampas de temperatura dinámicas, permitieron identificar en que momento el material sufre una transición es decir un cambio en propiedades mecánicas, de vidrio a caucho. Durante esta transición hay una temperatura asociada a la máxima disipación de energía y de amortiguación mecánica,  $\text{Tan } \delta$ . Esta temperatura está asociada con  $T_g$  del material, y los resultados se muestran en la Grafica 1. Estos resultados muestran que la  $T_g$  incrementa en presencia del 1% de incorporación de  $\text{SiO}_2$  y una disminución en presencia de 2 y 3%.



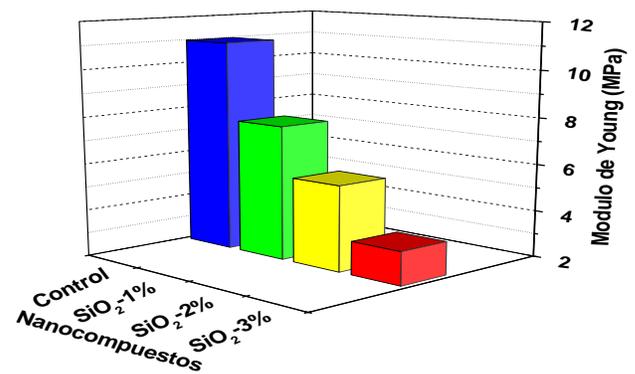
**Gráfico 1** Temperatura de transición vítrea  $T_g$  (temperatura del máximo ángulo de pérdida  $\delta$ ) como función del porcentaje de nanopartícula, determinado por análisis dinámico mecánico (DMA)

Las propiedades mecánicas se determinaron mediante ensayos de tracción uniaxial Gráfica 2, y el módulo elástico de Young se determinó a partir de curvas de tensión-deformación, los resultados se muestran en la Figura 3. El poliacrílico puro (Figura 2a) muestra un alargamiento de aproximadamente 150%, típico de materiales acrílicos suaves.



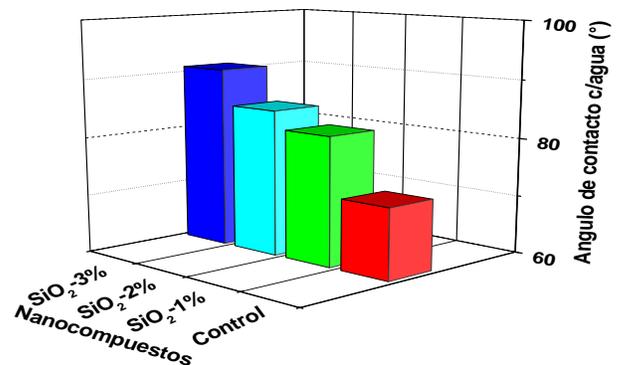
**Gráfico 2** Curvas esfuerzo – deformación nanocompuestos poliacrílico/SiO<sub>2</sub>. Pruebas de tensión uniaxial deformación de 5 mm / min y temperatura ambiente

Por otro lado los resultados de módulo de Young para los nanocompuestos poliacrílico / SiO<sub>2</sub> (Gráfica 3) mostraron una disminución en el módulo de Young con respecto al poliacrílico puro.



**Gráfico 3** Módulos de Young de nanocompuestos poliacrílico/SiO<sub>2</sub>, como función de la concentración de nanopartículas

Los resultados de ángulo de contacto con agua para los nanocompuestos poliacrílico/SiO<sub>2</sub> mostraron un comportamiento predominantemente hidrófobo con respecto al poliacrílico puro, de acuerdo a lo ya reportado (Raymond, 2009).



**Gráfico 4** Ángulo de contacto con agua de nanocompuestos poliacrílico/SiO<sub>2</sub>, como una función de la concentración de nanopartículas

## Agradecimiento

R Castillo-Pérez agradece el apoyo de la beca de posgrado del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), al Instituto de ciencias físicas de la UNAM Campus Cuernavaca y al posgrado de ingeniería de la UNAM.

## Conclusiones

Recordemos que para la caracterización y evaluación de propiedades de los materiales se han realizado análisis de DSC, Reología, Angulo de contacto y deformación uniaxial. A la vista de los resultados obtenidos de dichos análisis Expuestos, se concluye lo siguiente: Los discos de nanocompuestos SiO<sub>2</sub> exhiben transparencia óptica, característica principal de para una matriz de poliacrílico. Esto es debido al tamaño nanométrico de las nanopartículas. Los estudios térmicos, revelan una disminución de T<sub>g</sub>, al incorporar nanopartículas de morfología esférica como SiO<sub>2</sub> sobre la matriz de poliacrílico puro. Las propiedades de humectabilidad para los nanocompuestos SiO<sub>2</sub>, muestran un aumento en el ángulo de contacto con agua, infiriendo hidrofóbicidad a la matriz de poliacrílico. En cuanto al estudio de las propiedades mecánicas a la tensión, este reveló que la incorporación de nanopartículas de morfología esférica como SiO<sub>2</sub>, afectan el comportamiento mecánico, disminuyendo la resistencia a la tracción, pero conservando su alta elasticidad, disminuyendo en consecuencia el módulo de Young de la matriz de poliacrílico.

## Referencias

- Baghdachi, T. P. (2007). *Smart Coatings*. Washington, DC: ACS Symposium Series 957.
- Chorng-Shyan, C. (2008). *Principles and applications of emulsion polymerization*. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Damien M. Marquis, É. G.-J. (2013). *Properties of Nanofillers in Polymer, Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*.
- Jordi, C. C. (2009). *Pinturas y Recubrimientos. Introducción a su tecnología*. Ediciones Díaz de Santos.
- M.E. Romero-Guzmán, O. F.-U.-T. (2011). *Polym. Adv. Technol.* 22, 836–846.
- M.L. Hernández-Vargas, C. V.-C.-U. (2011). *ACS Polymer Chemistry Proceedings*.
- ME Romero-Guzmán, A. R.-U.-G.-R. (2008). *Polym. Adv. Technol.* 19, 1168-1176.
- ML Hernández-Vargas, C. V.-C. (2011). Nanocomposites coating incorporating nanosilica particles into polyacrylic. *Polymer Chemistry Proceeding*, American Chemical Society.
- Paul Holister, J.-W. W. (2003). Nanoparticles, Technology White Papersnr. *Published by Científica*.
- R Castillo-Perez, A. R.-U. (2012). *Memorias del XVIII Congreso Internacional Anual de la SOMIM ISBN: 978-607-95309-6-9, 772-779*.
- Raymond, H. (2009). *In Smart Coatings I*, Washington DC: ACS Symposium Series.
- Stoye Dieter, F. W. (1998). *Paints, Coatings and Solvents*. Wiley-VCH, Segunda edición completamente revisada .
- X Tong, H. Z. (2002). *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 40, 1706–1711.
- Y Chena, H. X. (2011). *Advanced Materials Research*, 1830-1833.