

## Estudio de la incorporación de nanopartículas inorgánicas en una matriz polimérica

HERNANDEZ, Mireya\*†, CAMPILLO, Bernardo y ROMO, Ángel

Recibido 16 de Enero, 2015; Aceptado 9 de Marzo, 2015

### Resumen

El campo de los materiales híbridos poliméricos se ha convertido en una nueva ruta de síntesis, desde la última década para obtener una nueva clase de materiales con propiedades mejoradas, tales como el aumento de módulo de Young, estabilidad térmica, resistencia a la llama, resistencia química y conductividad eléctrica. Estos materiales combinan los mejores atributos de los sólidos inorgánicos con las ventajas de procesamiento, ligereza y manipulación de los polímeros orgánicos. En el presente trabajo, se sintetizaron nanocompuestos poliacrílicos, incorporando una variedad de nanopartículas inorgánicas ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ ) en látex acrílico mediante polimerización en emulsión en modo batch. Los resultados mostraron que se obtuvieron emulsiones estables. Los análisis de las propiedades térmicas y mecánicas mostraron una disminución del módulo de Young y de la temperatura de transición vítrea  $T_g$ , en presencia de estas nanopartículas. Por otra parte, el comportamiento hidrofóbico, se realizó por ángulo de contacto con gota de agua, demostrado un aumento significativo en el comportamiento hidrofóbico al incorporar partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ . Estos resultados mostraron que las nanopartículas inorgánicas influyen en gran medida las propiedades físicas y mecánicas de la matriz poliacrílica pura (control).

**$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Poliacrílico, Polimerización**

### Abstract

The field of hybrid polymer materials has become a new synthesis route since the last decade in order to obtain a new class of materials with enhanced properties such as: modulus, thermal stability, flame resistance, chemical resistance and electrical conductivity. These materials combine the best attributes of inorganic solids using the processability, lightweight and handling advantages of organic polymers. In the present work, we synthesized polyacrylic nanocomposites, incorporating a variety of inorganic nanoparticles ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$ ) into polyacrylic latex via emulsion polymerization in batch mode. The results showed that a stable emulsion was obtained. The analysis of the thermal and mechanical properties showed a decrease of Young's modulus and glass transition temperature  $T_g$  in the presence of these nanoparticles. Moreover, a hydrophobic behavior shown indicating a significant increment, when incorporating  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  particles. These results showed that the inorganic nanoparticles greatly influenced the physical and mechanical properties of the neat polyacrylic matrix.

**$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Polyacrylic, Polymerization**

**Citación:** HERNANDEZ, Mireya, CAMPILLO, Bernardo y ROMO, Ángel. Estudio de la incorporación de nanopartículas inorgánicas en una matriz polimérica. Revista de Sistemas Experimentales 2015, 2-2: 71-76

\* Correspondencia al Autor (Correo Electrónico: Mireya.l.hdezvargas@gmail.com)

† Investigador contribuyendo como primer autor.

## Introducción

En los últimos años, los materiales híbridos (orgánico-inorgánicos) han atraído interés debido a sus amplias aplicaciones potenciales en diversos campos de la ciencia de los materiales, que van desde pinturas, fluidos magnéticos, y revestimientos de alta calidad para catálisis, microelectrónica y biotecnología. (Poole Charles P., 2007) (Raymond, 2009). Los compuestos híbridos combinan ventajas tanto de los polímeros y los materiales inorgánicos: los materiales poliméricos orgánicos con excelentes propiedades ópticas, buena flexibilidad y dureza son fáciles de procesar, y pueden mejorar la fragilidad de los materiales inorgánicos (S. Gross, 43 (2007)). Por otro lado, los materiales inorgánicos pueden mejorar la resistencia de los polímeros (V. Castelvetro, 108-109 (2004)). Los compuestos orgánicos-inorgánicos se pueden preparar mediante la mezcla de nanopartículas directamente con compuestos orgánicos o mediante un proceso de polimerización (E. Bourgeat-Lami, 233 (2010)). Los polímeros en emulsión son ampliamente utilizados como sustitutos de los productos a base de disolventes en la industria de recubrimientos, adhesivos, selladores, industrias del plástico y del caucho (Billmeyer, 2004) (Seymour, 2002). Las nanopartículas inorgánicas usadas comúnmente incluyen  $\text{SiO}_2$  (A. R. Mahdavian, 43 (2) (2007)), Arcillas,  $\text{ZnO}$ , etc, para producir propiedades funcionales, tales como la resistencia al rayado, resistencia al moho, así como resistencia mecánica al impacto, es decir mejorar o ajustar las propiedades de diversas matrices poliméricas (T. Provder, 2007) (S. Varshney, 538 (2012)), tales como poli(metacrilato de metilo), poliestireno, polipropileno, poliuretano y poli(metacrilato de 2-hidroxietilo), entre otras (J. Zhang, 16 (1) (2007)) (H. Liu, 6 (2008)) (C.H. Shek, 8 (5) (1997)).

La combinación controlada de los compuestos inorgánicos y orgánicos es de interés creciente, ya que permite a los químicos crear nuevos materiales con inusual morfología, composición y propiedades procedentes de los bloques existentes.

En el presente trabajo se sintetizaron nanocompuestos poliacrílicos con la incorporación de las partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ , sobre un látex poliacrílico vía polimerización en emulsión. La hipótesis de este trabajo de investigación, consiste en que esta incorporación (nanopartículas inorgánicas) a un látex poliacrílico, modificará las propiedades físicas y mecánicas de la matriz poliacrílica pura. Para estudiar este efecto, fueron realizados los análisis de deformación uniaxial en tensión (Instron), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) y determinación del grado de hidrofobicidad por ángulo de contacto con gota de agua. Los resultados obtenidos se discuten a continuación.

## Experimentación

La polimerización en emulsión en sistema batch, se llevó a cabo con los monómeros: acrilato de butilo, metilmetacrilato y ácido acrílico. Para eliminar el inhibidor hidroquinona, presente en los monómeros antes de la reacción de polimerización, se utilizó un removedor de inhibidor. La polimerización en emulsión se llevó a cabo bajo condiciones de reflujo a temperaturas alrededor de  $80^\circ\text{C}$ , en sistema batch, utilizando un iniciador de radicales y un agente tensoactivo de carácter iónico. Para ello, la carga inicial al reactor fue agua destilada, tensoactivo, y las nanopartículas previamente dispersadas en agua destilada. Cuando el matraz se calentó a la temperatura de reacción, se adicionó la solución de iniciador, dejando reaccionar la mezcla durante 4 horas. El látex híbrido de nanopartículas-acrílico resultante se filtró para eliminar el material que no ha reaccionado.

## Instrumentación

Dado que los poliacrílicos al utilizarlos forman una capa o película cuando se evapora el disolvente, se prepararon discos de masa constante en platos de teflón a partir de los látex sintetizados para realizar la caracterización antes mencionada.

## Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La caracterización fisicoquímica se realizó utilizando espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier mediante el equipo de espectroscopia Nicolet iS10. Todos los espectros FTIR fueron adquiridos a temperatura ambiente, 16 barridos, a una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y en un intervalo de número de onda de  $600$  a  $4,000\text{ cm}^{-1}$ , usando el modo de resolución reflexión total atenuada (ATR).

## Propiedades Mecánicas

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

## Propiedades Térmicas

La temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , de los discos poliacrílicos con y sin incorporación de nanopartículas, se determinó mediante calorimetría diferencial de barrido, utilizando un DSC6000<sup>TM</sup>. La temperatura y la entalpía de calibración se llevaron a cabo usando indio grado analítico ( $T_m = 156.6^\circ\text{C}$ ). Las transiciones térmicas se determinaron a una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C/min}$ , bajo una atmósfera de nitrógeno.

Los valores de  $T_g$  fueron corroborados mediante pequeñas deformaciones oscilatorias por corte usando el reómetro de tensión controlada CVO<sup>®</sup>, equipado con accesorios de placas paralelas de  $25\text{ mm}$  de diámetro, y se llevaron a cabo rampeados de temperatura, dentro del régimen viscoelástico lineal, con escaneos a  $2^\circ\text{C/min}$  y  $1\text{ Hz}$ .

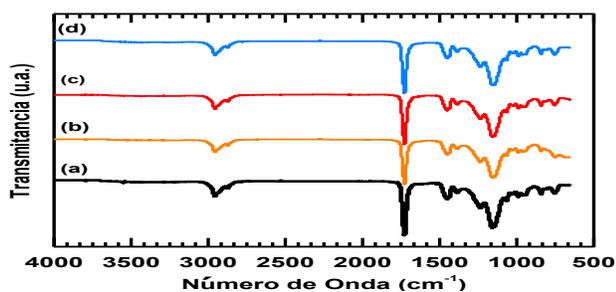
Las temperaturas de descomposición térmica,  $T_{dec}$ , se determinaron mediante análisis termogravimétrico (TGA), bajo una atmósfera de nitrógeno, usando un TGA Q500. El programa térmico consistió en: velocidad de calentamiento de  $2^\circ\text{C/min}$ .

## Propiedades de Mojabilidad

Las medidas del ángulo de contacto con gota de agua de los materiales, se llevaron a cabo con un instrumento diseñado (Castillo-Perez R, 2012) para determinar esta propiedad. Las imágenes fueron adquiridas con una cámara digital Motic1000. El volumen de la gota de agua se mantuvo a  $50\text{ }\mu\text{l}$  usando una microjeringa. Para mayor precisión, las mediciones se repitieron 5 veces en diferentes regiones de la misma muestra.

## Resultados y Discusión

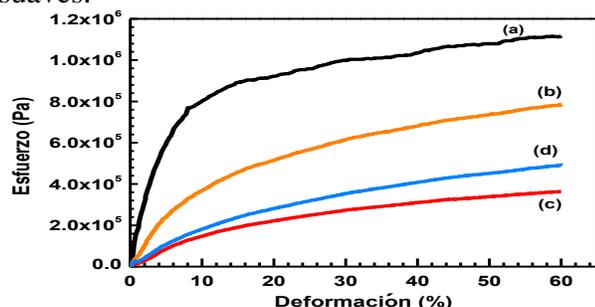
La interacción de las nanopartículas  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  con la matriz poliacrílica y la unión covalente de las cadenas de los monómeros acrílicos a través de la polimerización en emulsión, se determinó mediante espectroscopia infrarroja, usando el modo de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR).



**Gráfico 1** Espectros de infrarrojo del disco del poliacrílico del látex final a) Control y con adición de b)  $\text{TiO}_2$ , c)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y d)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

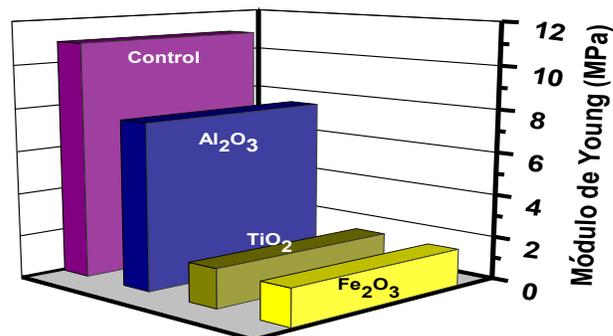
En el gráfico 1, se observa el atenuamiento de la vibración del enlace químico correspondiente a la reacción del enlace doble  $\text{C}=\text{C}$  (correspondiente a los grupos acrilato) con la molécula de iniciador a  $1640\text{ cm}^{-1}$ , que confirma la formación de la unión covalente de las cadenas acrílicas. Claramente, se identifican otras vibraciones de bandas correspondientes a la estructura de los monómeros acrílicos:  $\text{C}-\text{H}_2$ ,  $\text{C}-\text{H}_3$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  a  $2969\text{ cm}^{-1}$ ,  $2872\text{ cm}^{-1}$ ,  $1725\text{ cm}^{-1}$ ,  $1452\text{ cm}^{-1}$  y  $1161\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (Socrates, 2001).

Las propiedades mecánicas se determinaron mediante ensayos de tracción uniaxial, ver gráfico 2, y el módulo de Young se determinó a partir de las curvas de esfuerzo-deformación, los resultados se observan en el gráfico 3. En el caso del poliacrílico Control (gráfico 2, inciso a) muestra un elongamiento de aproximadamente 150% de deformación, característica típica de materiales acrílicos suaves.



**Gráfico 2** Curva esfuerzo-deformación de los discos del poliacrílico final. (a) Control (poliacrílico puro); y con incorporación de las nanopartículas (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (c)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y (d)  $\text{TiO}_2$ .

Por otro lado, los resultados de módulo de Young para los poliacrílicos con incorporación de nanopartículas (gráfico 3) muestran una disminución en el módulo de Young respecto al poliacrílico puro.



**Gráfico 3** Módulos de Young de los nanocompuestos sintetizados en función de la nanopartícula adicionada

Los valores de temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se obtuvieron por pequeñas deformaciones oscilatorias por corte, utilizando el reómetro CVO de esfuerzo controlado. Las rampas de temperaturas 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, se encuentra una temperatura asociada a la máxima disipación de energía y de amortiguación mecánica, conocida como  $\text{Tan } \delta$ . Esta temperatura está asociada con la  $T_g$  del material y los resultados se observan en la tabla 1. Donde la  $T_g$  disminuye al incorporar las nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ .

Muestra	Concentración de Nanopartícula (%g/g)	$T_g$ (°C)	$T_{\text{dec}}$ (°C)
Control	0	35	367
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1	33	402
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1	32	432
$\text{TiO}_2$	1	27	425

**Tabla 1** Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y Temperaturas de degradación ( $T_{\text{Dec}}$ ) de los discos poliacrílicos.

La tabla 1 muestra además, la temperatura de descomposición térmica obtenidas por análisis termogravimétrico, de los compuestos poliméricos con y sin incorporación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ . Los resultados muestran que la temperatura de descomposición térmica se desplaza hacia un rango de temperatura más alta que la poliacrílico control, lo que indica la mejora de la estabilidad térmica de los nanocompuestos con incorporación de partículas inorgánicas.

Los análisis de ángulo de contacto con gota de agua, ver gráfico 4, mostraron un comportamiento predominantemente hidrófobo con respecto al poliacrílico control. Es decir, el ángulo de contacto aumentó cuando se incorporó nanopartículas inorgánicas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  respectivamente.

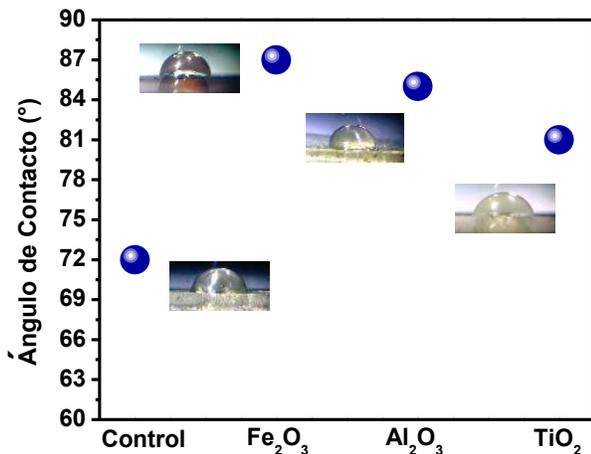


Gráfico 4 Ángulo de contacto con gota de agua de nanocompuestos como función del tipo de nanopartícula

### Agradecimientos

ML Hernández-Vargas 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 Morelos y al Posgrado en Ingeniería de la Facultad de Química de la UNAM.

### Conclusiones

En el presente estudio se demostró la factibilidad de la polimerización en emulsión de poliacrílicos en presencia de nanopartículas inorgánicas. Esto es, se realizó la polimerización de los monómeros: acrilato de butilo, metilmetacrilato y ácido acrílico, con incorporación de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Se demostró además que es posible obtener emulsiones estables en concentración de nanopartículas de 1 %g/g. Los estudios térmicos, revelan una disminución de  $T_g$ , al incorporar nanopartículas sobre la matriz del poliacrílico puro. El análisis de degradación térmica de los látex poliacrílicos con y sin incorporación de nanopartículas mediante TGA muestra que las nanopartículas infieren mayor estabilidad térmica que la muestra control, debido al carácter inorgánico de las nanopartículas incorporadas. En cuanto al estudio de las propiedades mecánicas a la tensión, este reveló que la incorporación de nanopartículas, 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 poliacrílica. Las propiedades de humectabilidad para los nanocompuestos, muestran un aumento en el ángulo de contacto con gota de agua, infiriendo hidrofobicidad a la matriz de poliacrílica. Los resultados anteriormente descritos muestra que la incorporación de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  modifican las propiedades físicas y mecánicas del látex poliacrílico final en comparación con el poliacrílico puro.

### Referencias

A. R. Mahdavian, M. A. (43 (2) (2007)). Preparation of poly (styrene–methyl methacrylate)/ $\text{SiO}_2$  composite nanoparticles via emulsion polymerization. An investigation into the compatibilization. *European Polymer Journal*, 336–344.

- Billmeyer, F. W. (2004). *Ciencia de los polímeros*. Editorial Reverté.
- C.H. Shek, J. L. (8 (5) (1997)). Transformation evolution and infrared absorption spectra of amorphous and crystalline nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders. *Nanostructured Materials*, 605–610.
- Castillo-Perez R, R.-U. A. (2012). *Memorias del XVIII Congreso Internacional Anual de la SOMIM ISBN: 978-607-95309-6-9, 772-779*.
- E. Bourgeat-Lami, M. L. (233 (2010)). Organic/Inorganic Composite Latexes: The Marriage of Emulsion Polymerization and Inorganic Chemistry. *Adv Polym Sci*, 53–123.
- H. Liu, H. Y. (6 (2008)). Synthesis and characterization of PMMA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite particles by in situ emulsion polymerization. *Particuology*, 207–213.
- J. Zhang, J. G. (16 (1) (2007)). Preparation and Characterization of TiO<sub>2</sub>/Poly(St-co-MAA) Core/Shell Composite Particles. *Iranian Polymer Journal*, 39-46.
- Poole Charles P., O. F. (2007). “*Introducción a la nanotecnología*”. Editorial Reverté.
- Raymond, F. (2009). *Nanocomposite and nanostructured coatings: recent advancements, Nanotechnology Applications in Coatings*. Washington, DC: Eds. ACS Symposium Series 1008.
- S. Gross, D. C. (43 (2007)). PMMA: A key macromolecular component for dielectric low-j hybrid inorganic–organic polymer films. *European Polymer Journal*, 673–696.
- S. Varshney, K. S. (538 (2012)). Synthesis, characterization and surface properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> decorated ferromagnetic polypyrrole nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*, 107–114.
- Seymour, R. B. (2002). *Introducción a la Química de Los Polímeros*. Ed. Reverté.
- Socrates, G. (2001). *Infrared and Raman characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. John Wiley & Sons.
- T. Provder, J. B. (2007). *Smart Coatings*. Washington, D.C.: Eds. ACS Symposium Series 957.
- Valter Castelvetro, C. D. (2004). Nanostructured hybrid materials from aqueous polymer dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 108-109. Pág. 167-185.