

Efecto de la “Funcionalización” de NanoFibras de Carbón en la Dispersión y en las Propiedades Físicas y Mecánicas de Compuestos Poliméricos Nanoestructurados

O. Morales-Teyssier¹ y L. F. Ramos-deValle²

¹Centro de Investigación en Química Aplicada - Posgrado - omorale@posgrado.ciqqa.mx;

²Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila, México - devalle@ciqa.mx;

Abstract –Los compuestos poliméricos desarrollados a partir de estas nanofibras muestran un marginal incremento en propiedades mecánicas debido a una pobre compatibilidad. Con el propósito de mejorar esta compatibilidad recurrimos al uso de generadores de radicales libres (peróxidos) obteniendo con ello un incremento significativo en las propiedades mecánicas y mecánico – dinámicas, estos resultados sugieren una mejora en la compatibilidad y en la transferencia de carga.

Introducción

Los compuestos poliméricos nanoestructurados son una nueva clase de materiales que surgen de la dispersión de partículas de tamaño nanométrico – ya sean orgánicas o inorgánicas – en una matriz polimérica. En este sentido, existe ya una clara evidencia de que los nanocompuestos ofrecen significativas mejoras sobre los polímeros base,^{1, 2, 3} por lo cual, las propiedades de estos nanocompuestos dependerán fuertemente de la dispersión de las nanopartículas así como también de las interacciones entre el polímero y las nanopartículas;^{2, 4, 5} De aquí la importancia de entender el efecto de la “Funcionalización” o “Compatibilización” de las nanopartículas inmersas en una matriz polimérica.

En el caso particular de los compuestos poliméricos reforzados con nanofibras de carbono (CNF por sus siglas en inglés), estos han sido ya ampliamente investigados por sus propiedades de rigidez y resistencia, y a menos que la interfase “nanofibra – polímero circundante” sea modificada, la pobre transferencia de carga en esta interfase⁶ conducirá al deslizamiento de las nanofibras en la interfase teniendo como consecuencia una reducción en el desempeño del refuerzo en el polímero.

En un estudio realizado por Velasco-Santos y colaboradores,⁷ incorporaron cadenas poliméricas en la superficie de nanotubos de carbono multipared mediante polimerización *in situ* de metacrilato de metilo, lo cual resultó en un incremento significativo en las propiedades mecánicas. Jia y colaboradores⁸ realizaron un estudio en el que sugieren que los iniciadores de radicales libres pueden abrir los enlaces _ presentes en la superficie de la nanofibra, lo cual permite que la nanofibra pueda participar en la reacción formando radicales libres. En otro trabajo realizado por K. W. Putz y colaboradores⁹ prepararon un nanocompuesto a partir de la polimerización de metacrilato de metilo en solución utilizando AIBN como iniciador de radicales libres obteniendo resultados similares a los reportados por Jai⁸ y colaboradores.

Por otra parte, en el procesamiento en fundido de nanocompuestos las nanofibras son mecánicamente dispersadas en el polímero “fundido” utilizando un mezclador o un extrusor. La idea central de este procedimiento consiste en utilizar las fuerzas cortantes del fundido para romper los aglomerados o bien, para prevenir la formación de los mismos. Con el propósito de mejorar la compatibilidad entre la nanofibra y la matriz polimérica se recurrió al uso de peróxidos como generador de radicales libres que permitan injertar cadenas poliméricas en la superficie de la nanofibra, obteniéndose resultados satisfactorios en propiedades mecánicas y mecánico - dinámicas.

Sección Experimental

Materiales:

Las nanofibras de carbono fueron suministradas por Applied Sciences, Inc. (Pyrograf®-III, denominadas como CNF por sus siglas en ingles), y sometidas a un proceso de agotamiento pirolítico para remover residuos de hidrocarburos poliaromáticos y provocar oxidación en la superficie de las nanofibras. Estas nanofibras poseen un diámetro de 60 – 150 nm con una longitud de 30 – 100 μm ; su densidad es de 1.95 gr/cm^3 y poseen un área superficial de 55 m^2/g determinado mediante el método BET¹⁰; las nanofibras se encuentran formando aglomerados en forma de madejas. El polímero utilizado para la preparación del compuesto fue poliestireno de uso general Polystyrol 158 K (BASF®) con un índice de fluidez de 3.85 $\text{gr}/10\text{min}$ (ASTM D-1238) y el peróxido empleado como generador de radicales libres fue 1,1-Di(tert-butilperoxi)ciclohexano, diluido al 50% en aceite mineral (Trigonox 22-C50®).

Elaboración del compuesto polimérico:

En la preparación de los nanocompuestos se planteo un diseño experimental como se muestra en la tabla 1, utilizando una cámara de mezclado Brabender® con rotores tipo Cam.

Tabla1. Diseño del experimento																	
Factores:								Condiciones de operación									
A: Concentración en peso de Nanofibras de Carbono Niveles: (0.5%, 2.0%, 4.0%, 6.0%)								1.- Temperatura 205° C									
								2.- Tiempo de mezclado 15 minutos									
B: Concentración en peso del iniciador Niveles (0.0%, 0.075%, 0.15%, 0.3%)								3.- Velocidad de mezclado 75 RPM									
								Diseño factorial 4 ²									
Factor	Niveles																
A:(%)	0.5	0.5	0.5	0.5	2.0	2.0	2.0	2.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	6.0	6.0	6.0	6.0
B:(%)	0.0	0.075	0.15	0.3	0.0	0.075	0.15	0.3	0.0	0.075	0.15	0.3	0.0	0.075	0.15	0.3	0.3

El procedimiento de mezclado fue el siguiente: se mezclo en viales cantidades pesadas de nanofibras y peróxido y se introdujeron en una estufa de vacío a 40° C por espacio de 10 minutos con el propósito de iniciar la generación de radicales libres; una vez fundido el polímero se incorpora la nanofibra dentro de la cámara de mezclado, durante un periodo de tiempo no mayor a dos minutos; posteriormente se dejo transcurrir el tiempo de mezclado y posteriormente se retira el compuesto de la cámara de mezclado. El compuesto polimérico obtenido fue moldeado por compresión para formar placas de 3 mm de espesor y posteriormente maquinar probetas tipo I (ASTM D-638) para propiedades mecánicas y barras de 25 x 13 x 3 mm^3 para pruebas mecánico – dinámicas (ASTM D-4065^[OE1]).

Caracterización:

Las propiedades mecánicas de los compuestos poliméricos estudiados fueron realizadas utilizando una maquina de tensión United con una celda de carga de 1000 lb_f a una velocidad de deformación de 5 mm/Seg . Los resultados de esfuerzo en tensión y de modulo de Young reportados corresponden al valor promedio de seis pruebas realizadas bajo las mismas condiciones. Las propiedades mecánico – dinámicas fueron realizadas en un equipo TA instruments modelo 983 en modo de flexión, siendo sometidas a rampa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 130° C con una velocidad de calentamiento de 5° C/Min y una frecuencia constante de 1Hz.

El análisis termo-gravimétrico fue realizado en un equipo TA instruments modelo 2890 en una atmósfera de nitrógeno desde temperatura ambiente hasta 600° C; estas mediciones fueron realizadas con el propósito de confirmar la composición de cada muestra estudiada. El peso molecular y el índice de poli – dispersidad fue determinado por cromatografía de permeación en

gel, calibrada con estándares de poliestireno en una columna PL Gel 1K – 40K, y con un sistema de detección de índice de refracción.

Las imágenes de SEM fueron obtenidas con un microscopio electrónico de barrido modelo SM 510 con un voltaje de aceleración de 15 kV. Las imágenes de MOP fueron capturadas con un microscopio óptico “Olympus” modelo BX60 con luz polarizada en reflexión con una magnificación de 625x. Las muestras utilizadas para SEM y para MOP fueron fracturadas en nitrógeno líquido y se observaron las superficies fracturadas.

Resultados y Discusión

En la figura 1 se puede observar el comportamiento mecánico –dinámico de cuatro diferentes concentraciones de nanofibras en poliestireno, partiendo de los datos mostrados en la figura 1 puede observarse un incremento significativo en rigidez, especialmente en aquellas muestras que fueron tratadas con peróxidos.

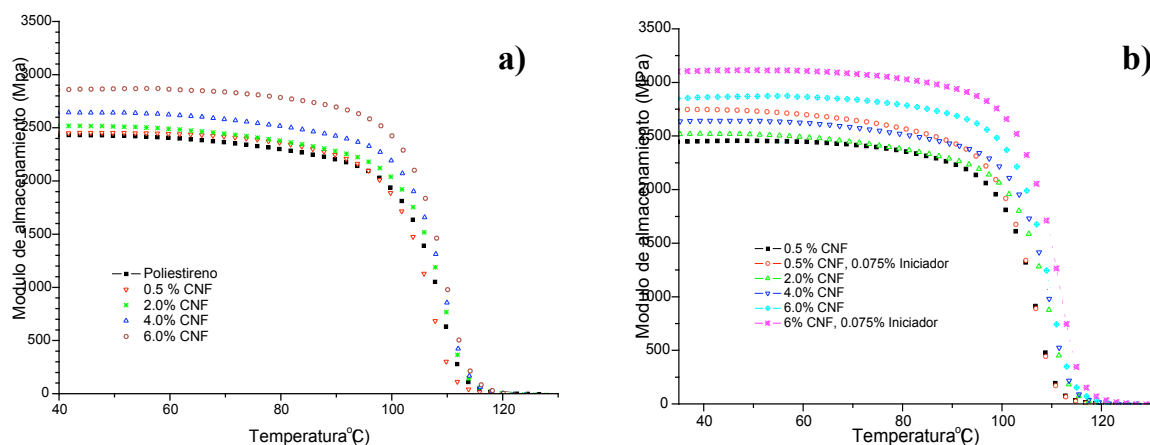


Figura 1. a) Modulo de almacenamiento de poliestireno y de compuestos PS – CNF; b) Modulo de almacenamiento para un grupo de muestras tratadas con peróxidos (las mediciones fueron realizadas a 1 Hz y con una velocidad de calentamiento de 5° C/Min)

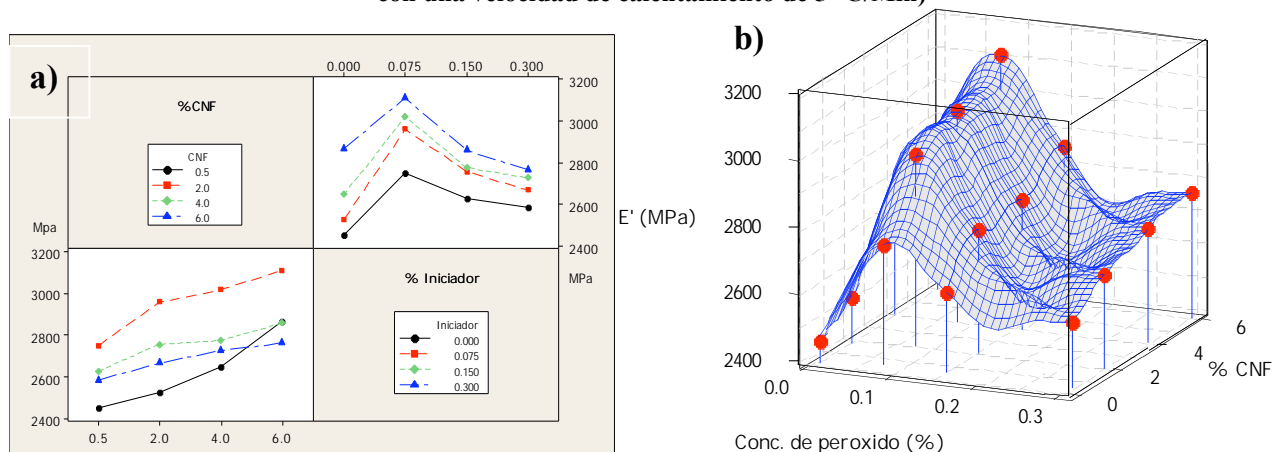


Figura 2. a) Modulo de almacenamiento (E') de compuestos PS – CNF; b) Interacción entre el contenido de CNF y el tratamiento con peróxidos en el modulo de almacenamiento; (los valores mostrados fueron tomados a 40 °C).

La figura 2 muestra la influencia del tratamiento con peróxidos sobre el modulo de almacenamiento (E') a baja temperatura (40 °C), donde es posible observar que este tratamiento conduce a un incremento en el modulo de almacenamiento, alcanzando un incremento máximo en aquellos casos

en los que las nanofibras fueron tratadas con 0.075% (en peso) de peróxido; el descenso en el modulo de almacenamiento a concentraciones mayores de peróxido (0.15 y 0.3%) puede ser atribuido a una disminución en el peso molecular del polímero ocasionado por un exceso de peróxido.

Las curvas de esfuerzo – deformación de algunos compuestos estudiados se muestran en la figura 3, en estas curvas se puede observar que tanto el modulo de Young como la fuerza en tensión del compuesto se ve incrementada como resultado del tratamiento con peróxidos para una misma concentración de nanofibras; así mismo, el contenido de nanofibras produce un incremento en la fuerza en tensión, y un decremento en la elongación. Estos resultados sugieren que la modificación superficial de las nanofibras incrementa la compatibilidad de las mismas en la matriz polimérica conduciendo a un incremento en propiedades mecánicas.

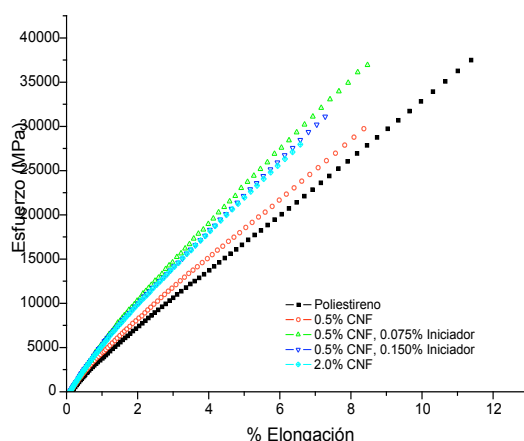


Figura 3. a) Curva Esfuerzo – Deformación de compuestos PS – CNF

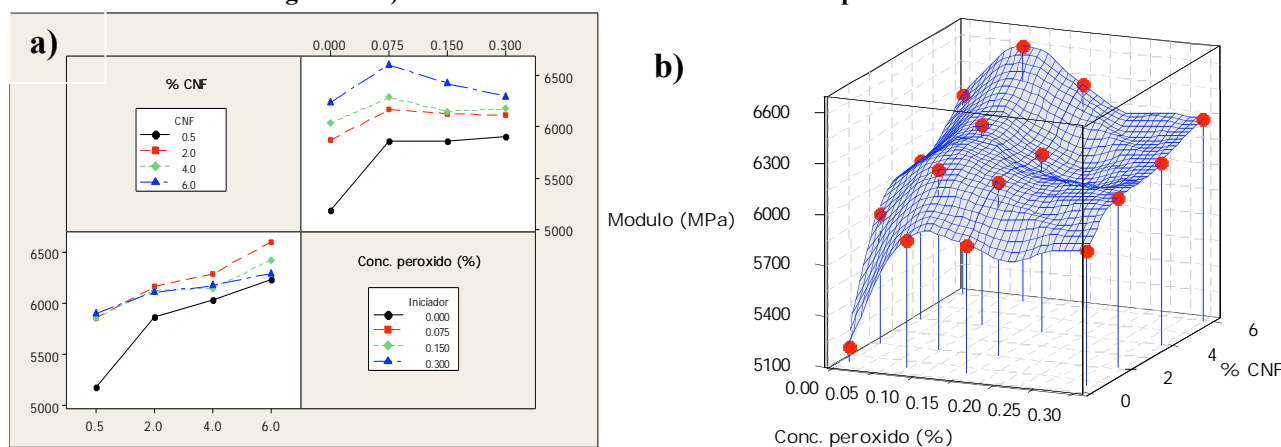


Figura 4. a) Interacciones % CNF - % Iniciador, correspondiente al modulo de Young de compuestos PS – CNF; b) Interacción combinada entre el contenido de CNF y el tratamiento con peróxidos.

La figura 4 muestran la interacción combinada del contenido de nanofibra y del tratamiento con peróxidos sobre el modulo de Young, al igual que en el caso del modulo de almacenamiento, se alcanza un máximo a una concentración de 0.075%, sin embargo aun cuando se presenta un descenso en el modulo de Young, este permanece por encima del valor correspondiente al de los compuestos sin tratamiento.

La figura 5 muestra la morfología de la superficie de fractura del compuesto con 4% de nanofibras. En la figura 5a se muestran dominios ricos en nanofibras dispersas en la superficie de la fractura, magnificando uno de estos dominio se puede observar como las nanofibras se encuentran “desagregadas” formando fibras individuales.

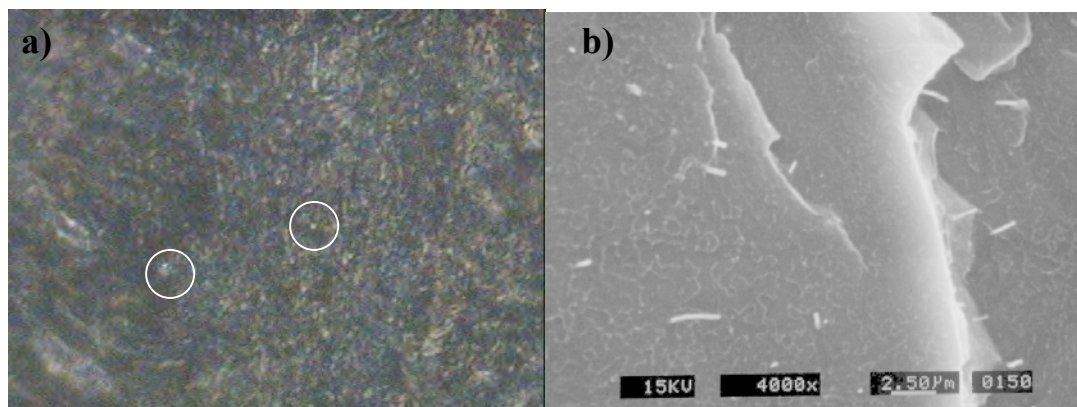


Figura 5. Micrografías de los nanocompuestos, a) Micrografía óptica que muestra una buena dispersión; b) Imagen de SEM donde se muestran nanofibras expuestas.

Conclusiones

En el presente trabajo, se utilizó un método de mezclado en fundido para incorporar nanofibras de carbono en una matriz polimérica, recurriendo al uso de peróxidos como medio para incrementar la eficiencia en la transferencia de carga mecánica. Se realizaron pruebas mecánicas y mecánico – dinámicas en los compuestos estudiados, donde los resultados muestran que tanto módulo de Young como el módulo de almacenamiento (E') alcanza incrementos notable para las muestras tratadas con peróxidos, en relación con las muestras que no fueron tratadas. El desempeño mejorado de los compuestos poliestireno – nanofibra puede ser atribuido a un incremento en la compatibilidad entre la matriz polimérica y la nanofibra como resultado del tratamiento con peróxidos.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo brindado por el CONACYT para la realización del presente trabajo a través del proyecto SEP-2003-C02-43983. O Morales – Teyssier agradece al CONACYT por el apoyo brindado mediante el otorgamiento de una beca; así mismo, el presente trabajo forma parte de un proyecto de tesis para obtener el grado de Maestría en Ciencia y Tecnología de los Polímeros.

Referencia

- 1 P. J. F. Harris *International Materials Reviews* 2004, 49, 31
- 2 J. Bai *Carbon* 2003, 41, 1309
- 3 L. R. Xu; V. Bhamidipati; W-H Zhong; J. Li; C. M. Lukehart; E. Lara-Curzio; K. C Liu; M. J. Lance *J. of Comp. Mat.* 2004, 38, 1563
- 4 C. A. Cooper, R. J. Young, M. Halsall *Composites: Part A* 2001, 32, 401
- 5 D. Quian; C. Dickey; R. Andrews; T. Rantell *Appl. Phys. Lett.* 2000, 76, 2868
- 6 J. Suhr; N. Koratkar; P. Koblinski; P. Ajayan *Nat. Mat.* 2005, 4, 134
- 7 C. Velasco-Santos; A. L. Martinez-Hernandez; F. T. Fischer, R. Rufo, V. M. Castaño *Chem. Mater.* 2003, 15, 4470
- 8 Z. Jia; Z. Wang; C. Xu; J. Liang; B. Wei; D. Wu; S. Zhu *Mater. Sci. Eng.* 1999, A271, 395
- 9 K. W. Putz; C. A. Mitchell; R. Krishnamoorti, P. F. Green *J. Poly. Sci. Part B. Poly. Phys.* 2004, 42, 2286
- 10 <http://www.apsci.com/ppi-pyro3.html>