



EFFECTO DE LOS ADITIVOS DE PROCESO SOBRE LAS PROPIEDADES DE NANOCOMPUESTOS DE POLICARBONATO CON NANOPARTICULAS INORGANICAS

EFFECT OF PROCESS ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF POLICARBONATE NANOCOMPOSITES WITH INORGANIC NANOPARTICLES

W. Herrera-Kao y M. Aguilar-Vega*

*Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.
Calle 43 No. 130, Col, Chuburna de Hidalgo, Cp 97200, Mérida Yucatán México.*

Recibido 17 de Mayo 2007; Aceptado 10 de Junio 2008

Resumen

Se prepararon nanocompuestos de bisfenol-A policarbonato (PC) reciclado, con diferentes concentraciones de nanopartículas de sílica (Aerosil R-972) con y sin ácido esteárico o una nanoarcilla, Cloisite 30B. Se estudiaron materiales con un contenido de 1, 5, y 7.5% en peso de nanopartículas con respecto al peso de PC; además, en algunos casos aquellos que contenían la sílica fueron tratados con 10 y 20% en peso de ayuda de proceso (ácido esteárico) con respecto al peso de sílica. Se determinaron sus propiedades térmicas por medio de Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC y sus propiedades mecánicas y dinámico-mecánicas. Los resultados obtenidos muestran una disminución en el valor de la Tg conforme aumenta la concentración de sílica con aditivo o Cloisite 30B. Por otro lado, se observan mayores valores del módulo de tensión y módulo de almacenamiento, E', para las películas preparadas con sílica y 20% de ayuda de proceso o la nanoarcilla Cloisite 30B, y que estos valores aumentan conforme aumenta la concentración de ambas nanopartículas en la matriz de PC. Esto se atribuye a la rigidez proporcionada por las nanopartículas y a su mejor distribución, particularmente con la adición del aditivo para ayuda de proceso. Sin embargo, se observó que la estabilidad térmica disminuye debido a la plastificación producida por la ayuda de proceso, ácido esteárico, y el tensoactivo derivado de un ácido graso usado en el Cloisite 30B.

Palabras clave: policarbonato, nanopartículas, propiedades mecánicas, nanocompuestos.

Abstract

Bisphenol A Polycarbonate, PC and silica nanoparticles (Aerosil R-972) or Cloisite 30B nanocomposites were prepared by melt-blending. The silica nanoparticles were treated with 10 and 20 wt % of the stearic acid. Nanocomposites with 1, 5 and 7.5 wt % of filler were tested. The effect of stearic acid concentration on the dispersion of silica nanoparticles was investigated. Thermal properties were obtained by Differential Scanning Calorimetry and mechanical and dynamic mechanical properties were also determined. It was found that Tg decreased with increasing concentration of stearic acid treated silica or Cloisite 30B content due to plasticization of the PC matrix. A fact that is attributed to the presence of increasing concentrations of stearic acid or the tensoactive used in the nanoclay. On the other hand, it was found that the tensile modulus, E, and storage modulus, E', increased with increasing content of silica with additive or Cloisite 30B. This behavior was attributed to an increase in stiffness of the nanocomposite owing to nanoparticles concentration and an improved distribution in the PC matrix of silica treated with stearic acid. However, it was observed that the thermal stability of the nanocomposites, decreases as the concentration of treated silica with stearic acid or Cloisite 30B increases in the composite.

Keywords: polycarbonate, nanoparticles, mechanical properties, nanocomposites.

1. Introducción

Los nanocompuestos poliméricos están formados por partículas, generalmente inorgánicas de dimensiones por debajo de 100 nanómetros dispersas en una matriz polimérica de una sola fase o multifase de

acuerdo a la definición de Dunumay y col. (2003). Este tipo de materiales presentan propiedades superiores a los materiales convencionales, preparados con partículas del orden de micras, aun cuando las concentraciones de las nanopartículas son pequeñas, entre 3-5% en peso. Por otro lado, una

* Autora para la correspondencia. E-mail: mjav@cicy.mx.

buena interacción de la fase inorgánica, 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 o talco tal como lo han mencionado Pattanayak y Sadhan (2005a).

Pralay y col. (2002), Park y col. (2004) y Zhao y Shipp (2003) han reportado que entre las propiedades que experimentan un aumento sustancial utilizando nanopartículas inorgánicas se encuentran las propiedades mecánicas (esfuerzo a tensión, módulo y estabilidad dimensional), la estabilidad térmica, la resistencia a la flama, la resistencia química, la conductividad eléctrica. Por otra parte se reporta que la introducción de estas nanopartículas en matrices poliméricas lleva a la reducción de emisiones de humo, la disminución a la permeabilidad de gases, agua e hidrocarburos. Bharadwaj (2001) y Liu y col. (2004) reportan para la permeabilidad a gases la obtención de nanocompuestos empleando bajas concentraciones de silicatos (<5% en peso) en matrices de poliamidas, policaprolactonas, polialcohol víniculo, polipropileno y PET, en los cuales han demostrado aumentar sus propiedades como barrera a los gases en comparación a los compuestos convencionales de dos o más fases. Sin embargo, para lograr dispersar adecuadamente en la matriz las nanopartículas es necesario utilizar aditivos para separar las placas de arcilla o separar los silicatos, que además permiten lograr la interfase para aumentar el refuerzo de las nanopartículas a la matriz.

En el presente trabajo la preparación de películas obtenidas a partir de nanocompuestos del reciclado de bisfenol-A policarbonato, PC, con sílica, Aerosil R-972, son comparadas a las de materiales nanocompuestos preparados usando el mismo polímero y una nanoarcilla, Cloisite 30B. En ambos tipos de material compuesto se determinó el efecto que la concentración de sílica o Cloisite 30B tiene sobre las propiedades térmicas de la matriz, la dispersión de la sílica o la nanoarcilla, y el comportamiento de las propiedades mecánicas y dinámico mecánicas al aumentar la concentración de nanopartículas en el PC, usando un protocolo de preparación para los materiales compuestos similar en todos los casos, por medio de mezclado en fundido. También se modificó la concentración del aditivo adicionado para lograr la dispersión de la sílica, de tal manera que sea posible determinar el efecto que diferentes concentraciones del aditivo tienen sobre la matriz de PC, y las propiedades de los nanocompuestos. Los estudios están dirigidos a entender el efecto de los aditivos o ayudas de proceso para dispersar las nanopartículas inorgánicas en la matriz para la preparación de nanocompuestos.

2. Parte experimental

2.1. Materiales

El Bisfenol-A Policarbonato utilizado en este estudio fue material reciclado de botellones de agua purificada (marcado como Lexan GE) preparado cortándolo en pequeños trozos que posteriormente fueron molidos en un molino Brabender y tamizados con una malla de 2 mm.

La sílica usada en este trabajo fue el Aerosil R-972 obtenido de Degussa con un tamaño primario de partícula de 16 nm, área superficial 130 m²/g. De acuerdo con los datos de su hoja técnica, la arcilla mineral utilizada es una arcilla de montmorillonita, (Cloisite 30B), modificada orgánicamente con una sal de amonio cuaternaria de metil bis-2-hidroxitil, y un compuesto hidrocarbonado en cuya cadena principal predomina un grupo alquilo con aproximadamente; C₁₈H₃₇ ~65%, C₁₆H₃₃ ~30% y C₁₄H₂₉ ~5%.

El ácido esteárico granular usado como modificador de superficie reporta un contenido de C₁₈H₃₆O₂ de 90% y C₁₆H₃₂O₂ de 6%, y fue obtenido de Productos Químicos Monterrey. Alcohol isopropílico (99%) que fue usado como disolvente con un punto de ebullición de 82.5°C fue obtenido de Aldrich Chemical, Co. Todos los reactivos fueron utilizados tal como se recibieron.

2.2. Modificación de la superficie de Aerosil R-972

La modificación de la superficie de las nanopartículas de Aerosil R-972 con el ácido esteárico se realizó de acuerdo a la metodología reportada por Seon y col. (2004). Este método establece el uso de soluciones de ácido esteárico en alcohol isopropílico a las que se les adicionaron las partículas de sílica hasta obtener una mezcla homogénea por medio de un agitador tipo marino. Posteriormente, esta mezcla fue puesta en un baño de ultrasonido por una hora para dispersar las partículas de sílica en la solución. Finalmente, a la mezcla homogénea obtenida se le eliminó el disolvente en un rotavapor y las partículas fueron secadas en una estufa a vacío a 90°C por 24 horas. La concentración de ácido esteárico necesaria para recubrir las partículas de Aerosil R-972 fue calculada usando la siguiente ecuación

$$X = \left(\frac{A}{w} \right) B \quad (1)$$

Donde X es la masa de ácido esteárico necesario para obtener un recubrimiento mínimo uniforme de las partículas de relleno (en g), B es la masa de relleno (en g), A es el área superficial del relleno (130 m²/g), y w es la superficie de mojado del ácido esteárico (445 m²/g). En este estudio se usaron concentraciones de 1, 5 y 7.5 % en peso de Aerosil R-972 y Cloisite 30B para probar el efecto de la concentración de las nanopartículas en las

propiedades térmicas y mecánicas del nanocompuesto; posteriormente se prepararon nanocompuestos con el Aerosil R-972 tratado con 2 concentraciones de ácido esteárico, 10 y 20 % en peso con respecto al peso de sílica, para determinar el efecto de la concentración de este aditivo sobre las propiedades de los materiales compuestos con nanopartículas inorgánicas.

2.3. Preparación de las muestras.

Las mezclas de PC con la sílica o la arcilla fueron preparadas en fundido usando un plasticorder Brabender, en una cámara de mezclado de 25 cm³. El mezclado fue realizado a 230°C por un tiempo de 5 minutos a 70 rpm con un total de 21.6 g de muestra. Las películas fueron preparadas mediante moldeo por compresión en una prensa Carver a 240°C por un tiempo de 6 minutos y una presión de 10,000 Psi (lb/in²).

2.4. Caracterización.

Todas las muestras fueron secadas a 100°C por 24 horas en una estufa de vacío. Posteriormente fueron caracterizadas térmicamente en un DSC-7 Perkin Elmer en el intervalo de temperatura de 40 a 190°C, utilizando una rampa de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.

Las pruebas de análisis dinámico mecánico fueron realizadas en un DMA-7 Perkin Elmer, utilizando un intervalo de temperatura de 45 a 170°C con una rampa de calentamiento de 2°C/min, utilizando una frecuencia de 10 Hz en atmósfera de nitrógeno. Las dimensiones de las muestras fueron 2 mm de ancho, 0.2 a 0.3 mm de espesor y 7 mm de largo.

Las pruebas mecánicas de tensión fueron realizadas de acuerdo a la norma ASTM D 882-02 y realizadas en un microtensor, Minimat Rheometrics, utilizando una celda de 20 Kg y una velocidad de cabezal de 0.5 mm/minuto. Las dimensiones de las muestras fueron 10 mm de ancho, 0.2 a 0.3 mm de espesor y 60 mm de largo.

El análisis de la morfología de las películas fue realizado en un microscopio electrónico de transmisión, TEM, EM910 de Carl Zeiss.

3. Resultados y discusión.

3.1. Propiedades térmicas

La temperatura de transición vítrea, T_g, obtenida por calorimetría diferencial de barrido, DSC para PC puro, y los materiales compuestos de PC con diferentes concentraciones de nanopartículas de Aerosil R-972 y de Cloisite 30B se muestra en la Fig. 1.

En la figura se observa el efecto que tiene la adición de la sílica modificada superficialmente con dos diferentes concentraciones de ácido esteárico, y

el Cloisite 30B sobre la temperatura de transición vítrea, T_g, de la matriz en los materiales compuestos. Se observa que tanto los nanocompuestos de PC con sílica tratada con ácido esteárico, así como los que contienen Cloisite 30B presentan valores de T_g que decrecen gradualmente conforme aumenta la concentración de la sílica, o la arcilla en la matriz de PC. La disminución de la T_g en la matriz de los nanocompuestos se atribuye a un aumento en la concentración de ácido esteárico, el cual se encuentra como ayuda de proceso, en el material compuesto que contiene sílica. Así, se observa que en nanocompuestos con sílica y en ausencia de ácido esteárico apenas hay una diferencia entre la T_g del PC puro y la del material compuesto de 1°C, para concentraciones de 1% de sílica fundida, y 2°C para concentraciones de 7.5% de sílica, lo cual indica un cambio mínimo en las propiedades del policarbonato, PC, que se usa como matriz; sin embargo, cuando se aumenta la concentración de la ayuda de proceso hasta un 20% en peso respecto al peso de sílica, la diferencia en el valor de la T_g es de 4°C, para una concentración de 1% de sílica, y 13°C para una concentración de 7.5% de sílica entre la T_g del PC puro y la del nanocompuesto. Este comportamiento se atribuye a que el ácido esteárico que contienen las nanopartículas adsorbido sobre su superficie esta actuando como un plastificante por migración a la matriz de PC. Por otro parte, cuando se examina el comportamiento del PC con Cloisite 30B se observa que este nanocompuesto presenta valores de T_g menores que el valor de la T_g obtenida para el PC puro y para PC con sílica, aún comparada con la que tiene ácido esteárico. Así, se observa que la diferencia en el valor de la T_g es de 5.9°C para una concentración de 1% y 18°C para una concentración de 7.5% de Cloisite 30B entre la T_g del PC puro y la del nanocompuesto.

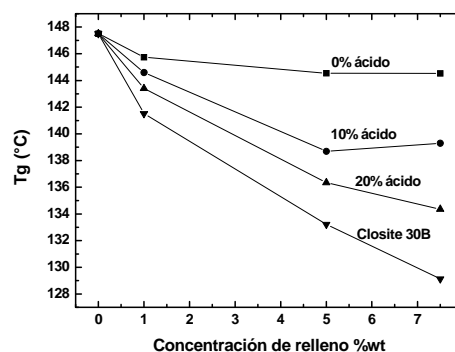


Fig. 1. Cambios en la temperatura de transición vítrea, T_g de PC y sus nanocompuestos con diferentes concentraciones de sílica, con y sin ácido esteárico, y Cloisite 30B.

Esta diferencia se atribuye al contenido del compuesto hidrocarbonado en el Cloisite 30B en cuya cadena principal predomina un grupo alquilo con aproximadamente; C₁₈H₃₇ ~65%, C₁₆H₃₃ ~30% y C₁₄H₂₉ ~5%. Este compuesto migra a la matriz, de la

misma forma que ocurre con el ácido esteárico que se encuentra recubriendo la sílica, y actúa como plastificante, ocasionando una disminución aún mayor de los valores de T_g , en comparación con la que presentan los materiales compuestos que contienen la sílica con el tratamiento superficial de 10 y 20% en peso de ácido esteárico.

La dispersión de las partículas de sílica y las capas de arcilla dentro de la matriz del PC se observó por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en Inglés), tal como se muestra en la Fig. 2.

En el material compuesto de PC con 1% de sílica sin ayuda de proceso se observó que las nanopartículas se encuentran aglomeradas (Fig. 2a), sin embargo, cuando se tiene 5 y 7.5 % en peso de sílica (Fig. 2b y 2c respectivamente) se observó que las nanopartículas están distribuidas en forma más uniforme en la matriz de PC, no obstante se observó que se encuentran aglomeradas y no en forma individual de tal manera que no se logra tener nanopartículas distribuidas que presenten el valor de 16 nm reportado por el fabricante. Esto es particularmente notable en los nanocompuestos con las mayores concentraciones de sílica, y se atribuye a que a concentraciones de 5 y 7.5% en peso de sílica la distancia entre las nanopartículas es menor de tal forma que tienden a formar agregados con mayor facilidad.

En el caso del PC con Cloisite 30B (Fig. 2d), la arcilla se observa con una dispersión más uniforme en la matriz de PC aun cuando ésta se encuentra únicamente intercalada formando

agregados de laminillas multicapas y no se aprecian laminillas individuales uniformemente distribuidas o exfoliación. Las mediciones de difracción de rayos-X confirman que, aun cuando se logra tener algo de separación de las laminillas del Cloisite, Fig. 3, la distancia inicial entre ellas, a $5^\circ 2\theta$, es aun el máximo predominante entre las distancias medidas aunque con una mayor amplitud en el pico lo que confirma que sólo se logró intercalar las laminillas y no exfoliarlas completamente. Asimismo se conservan las distancias correspondientes a 20 y 25 grados 2θ visibles por sobre el halo amorfo del PC.

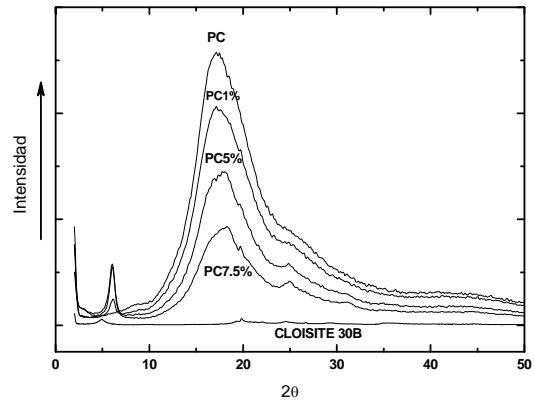


Fig. 3. Difracción de rayos-X de ángulo amplio para Cloisite 30B y nanocompuestos de PC con diferentes concentraciones de Cloisite 30B.

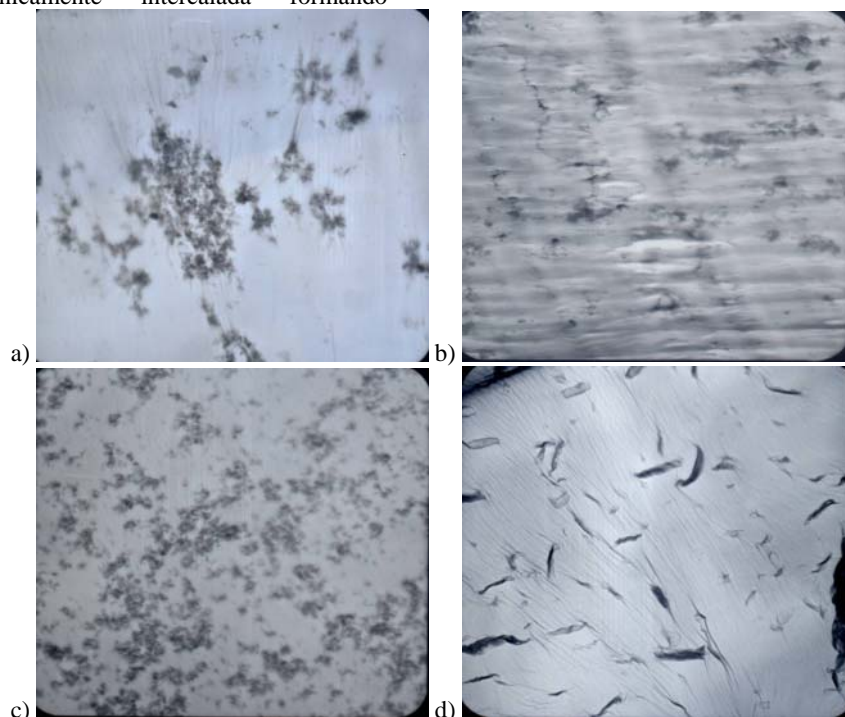


Fig. 2. Micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Transmisión de PC con a) 1% en peso de sílica sin ayuda de proceso, b) 5% y c) 7.5% en peso de sílica con 20% p/p de ácido esteárico, d) 5% de Cloisite 30B.

3.2. Propiedades mecánicas

Se realizaron pruebas mecánicas a tensión de películas obtenidas de PC con Aerosil R-972 o con Cloisite 30B con el propósito de estudiar el efecto que la concentración de nanopartículas aunada a la modificación realizada en la superficie de la sílica con ácido esteárico tienen sobre las propiedades mecánicas de los nanocompuestos.

Como se muestra en la Fig. 4, el módulo a tensión de los nanocompuestos aumenta conforme aumenta el contenido de sílica tratada con ácido esteárico en la mezcla. Este mismo comportamiento se observa para muestras que contienen Cloisite 30B. El incremento en el módulo a tensión de estos nanocompuestos, muestra un incremento en la rigidez del policarbonato, PC, el cual está relacionado con la restricción de la movilidad de la matriz de PC atribuido a la presencia de las nanopartículas que actúan como refuerzo. El tratamiento de las nanopartículas de sílica fundida con el ácido esteárico, produce un incremento en el módulo a tensión de 1400 MPa hasta 1700 MPa con el 7.5% p/p de partículas y un 20% p/p de ayuda de proceso. Esto equivale a 21% de incremento en el módulo a tensión el cual se atribuye a que los materiales en forma de película poseen una mejor distribución y adhesión entre las nanopartículas de sílica y la matriz del PC tal como se observa por TEM. También se observa en la misma figura que aún cuando el Cloisite 30B no fue completamente exfoliado y permanece principalmente intercalado, tal como se observó en los análisis por TEM para estas mismas muestras, el módulo del material compuesto se mejora de 1400 MPa a 1850 MPa cuando se tiene una concentración de nanopartículas en peso de 7.5%. Esto equivale a un aumento de 32% en el módulo a tensión con respecto al material compuesto que sólo contiene sílica sin ayuda de proceso. También se puede notar que al preparar el material compuesto con solo sílica fundida a diferentes concentraciones, sin ayuda de proceso, se logró un aumento marginal en el módulo a tensión de los materiales compuestos, el cual apenas alcanza, en el mejor de los casos, un valor 3.7% mayor que el presentado por el PC sin carga; además, sin diferencia apreciable dentro de las barras de error que se muestran en la misma Fig. 4.

Estas tendencias son similares a las reportadas por Chang y col. (2005) para nanocompuestos de polibutilen tereftalato con arcillas. En los nanocompuestos el área interfacial entre el polímero y la fase inorgánica aumenta en forma significativa con un aumento en el grado de dispersión de las nanopartículas, [Hasegawa y col., 2000; Ke y col., 1999; Liu y col., 1999], y el aumento de interacciones interfaciales resultantes produce el aumento en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos, tal como lo describen Chisholm y col. (2002) y Masenelli-Varlot y col. (2007) para nanocompuestos de polibutilen tereftalato sulfonado

con mortmolinonita y poliamida o polietileno mormolinonita respectivamente.

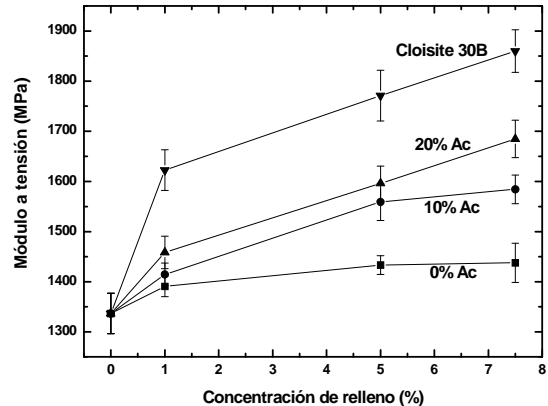


Fig. 4. Incremento en el módulo a tensión en nanocompuestos de PC reforzado con nanopartículas de sílica con y sin tratamiento de ácido esteárico o Cloisite 30B.

3.3. Propiedades dinámico mecánicas.

El cambio en las propiedades mecánicas en función de la temperatura por el efecto de refuerzo en nanocompuestos de PC con Aerosil R-972 o Cloisite 30B fue determinado por medio de análisis dinámico mecánico. En la Fig. 5a se presentan los módulos de almacenamiento, E' , para los materiales compuestos de policarbonato, PC, y sílica sin tratamiento con ácido esteárico. Entre las temperaturas de 40 y 120°C no hay cambios notables en el valor de E' o en el inicio de la transición entre la región vítrea y del hule, $T\alpha$, la cual se identifica por una marcada y rápida pérdida de rigidez, de hasta 3 ordenes de magnitud, en un intervalo muy corto de temperatura, el inicio de la transición aparece a la misma temperatura para el PC y para los materiales compuestos con diferentes concentraciones de sílica. En contraste, cuando se preparan los materiales compuestos con sílica tratada con el ácido esteárico al 20%, Fig. 5b, se observa que conforme aumenta la concentración de nanopartículas de sílica en el PC, el E' incrementa su valor y al mismo tiempo, el inicio de la transición de la región vítrea a la del hule, $T\alpha$ comienza a temperaturas menores. Un comportamiento similar se observa en la Fig. 5c cuando los nanocompuestos son preparados con Cloisite 30B, aunque en este caso son más notables ambos efectos. Este comportamiento indica que el ácido esteárico, en el caso de los materiales compuestos que contienen sílica, usando el ácido esteárico para lograr una mejor dispersión e interacción con la matriz de PC, ha logrado su objetivo ya que aumentan las propiedades mecánicas de los materiales compuestos. Por otro lado, se debe tener cuidado ya que conforme aumenta la concentración del ácido esteárico la temperatura a la cual el material compuesto pierde sus propiedades

mecánicas es cada vez menor debido a la pérdida de estabilidad térmica propiciada por la plastificación de la matriz, como se determinó por la disminución de la Tg. Este comportamiento es similar al que se encontró para los materiales compuestos preparados con Cloisite 30B, donde el efecto plastificante del aditivo, que se usa en su formulación para mantener las placas de arcilla separadas, indica que las propiedades mecánicas se comienzan a perder a temperaturas aun menores que en el caso de los materiales compuestos con sílica.

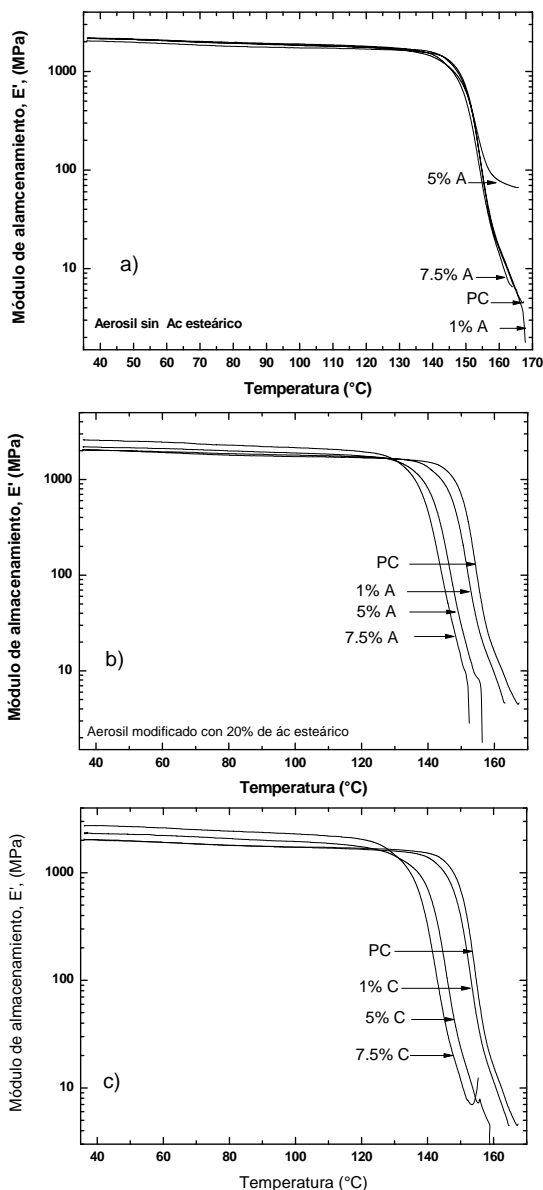


Fig. 5. Módulo de almacenamiento, E' , en función de la temperatura para nanocompuestos con diferentes concentraciones de sílica a) 0% b) tratada con 20% de ácido esteárico y c) nanocompuesto con Cloisite 30B.

Así, se puede ver que la inclusión de las nanopartículas da como resultado un aumento

marginal en el módulo de almacenamiento relativo $E'_{\text{nano}}/E'_{\text{PC}}$, conforme aumenta la concentración de sílica sin modificar (Fig. 6a), donde E'_{nano} es el módulo de almacenamiento del nanocompuesto y E'_{PC} es el módulo de almacenamiento del PC sin nanopartículas. Además, se puede apreciar que existe poco cambio en este valor de razón de módulos de almacenamiento, o módulo de almacenamiento relativo, con el cambio en la temperatura hasta alcanzar la transición del hule, $T\alpha$, que ocurre alrededor de 145°C y esta relacionada con los mismos factores de incremento en la movilidad de las cadenas al pasar de un polímero rígido y vítreo a uno con comportamiento tipo hule. La presencia del ácido esteárico en las nanopartículas de sílica y un aumento en su concentración sólo muestran un aumento de la razón $E'_{\text{nano}}/E'_{\text{PC}}$ (Fig. 6b). Sin embargo, este aumento del módulo de almacenamiento relativo se observa hasta 130°C ya que después de esta temperatura el módulo disminuye conforme aumenta el contenido de ácido esteárico debido a la mayor concentración de nanopartículas. Este comportamiento se observa también para muestras que contienen Cloisite 30B como relleno Fig. 6c. En la literatura Asim Pattanayak y Sadhan (2005b) y Zhang y col. (2004) reportan un comportamiento similar en compuestos de poliuretano.

En general se observó que las muestras que contienen ácido esteárico como ayuda de proceso en la sílica y las que contienen Cloisite 30B muestran un aumento en E' conforme aumenta la concentración de 1 a 7.5% en peso de relleno hasta antes de 130°C, también se observa que después de 130°C el módulo comienza a disminuir drásticamente, y esta disminución ocurre a temperaturas cada vez menores para los materiales compuestos que contienen ayuda de proceso o Cloisite 30B lo que se atribuye a una disminución del inicio de la transición alfa, $T\alpha$, de la matriz del policarbonato, que ocurre por medio de procesos similares a los que dan lugar a la transición vítrea, pero que esta plastificada por el ácido adicionado a la sílica o por el compuesto hidrocarbonado en el Cloisite 30B en cuya cadena principal predomina los grupos alquilo; $C_{18}H_{37}$ ~65%, $C_{16}H_{33}$ ~30%, (figs. 5 b-c). Sin embargo, el efecto de refuerzo que las partículas proporcionan en el material compuesto es notable cuando se tiene un 7.5% en peso de partículas ya que presentan una E' alrededor de 30% mayor.

Por otro lado, también se observa que un aumento en la concentración de ácido esteárico entre 10 y 20% en peso con respecto al peso del sílica, produce un incremento en el módulo de almacenamiento, E' , sin embargo, el incremento de E' producido para el Cloisite 30B es mayor que el de los materiales preparados con sílica tal como se observa en la Fig. 7.

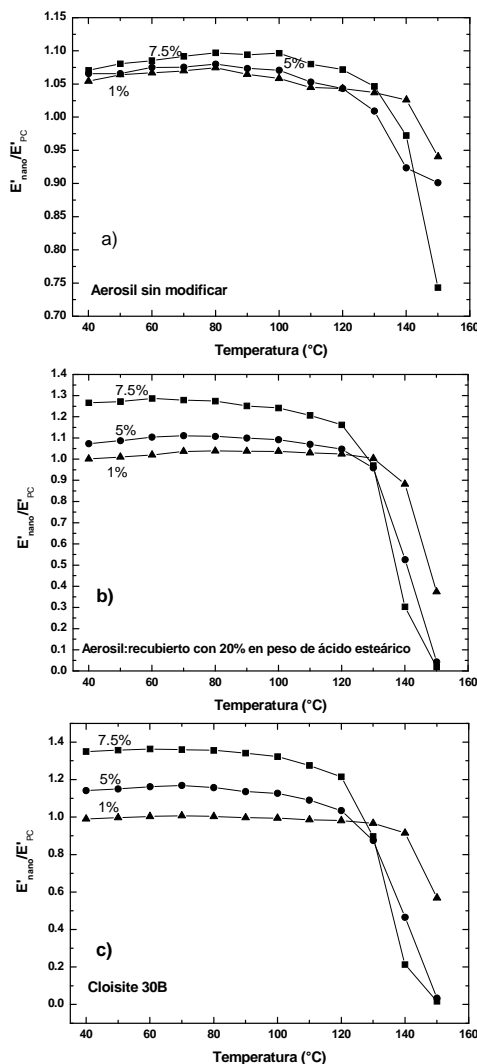


Fig. 6. Módulo de almacenamiento relativo, $E'_{nanocomp}/E'_{PC}$, en función de la temperatura para nanocompuestos de PC con diferentes concentraciones de sílica a) sin ácido esteárico, b) tratada con 20% de ácido esteárico y c) nanocompuesto con Cloisite 30B.

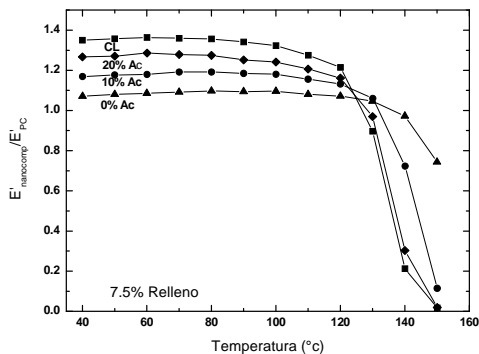


Fig. 7. Módulo de almacenamiento relativo $E'_{nanocomp}/E'_{PC}$ en función de la temperatura para nanocompuestos de PC conteniendo 7.5% de sílica con y sin tratamiento con ácido esteárico y con Cloisite 30B.

Así, en esta figura se observa que a 40°C, el módulo de almacenamiento, E' , para el nanocompuesto con 7.5% de sílica fundida y 20% en peso de ácido esteárico es 1.26 veces más grande que el E' del PC puro, mientras que para el nanocompuesto con 7.5% en peso de Cloisite 30B es 1.34 veces más grande que el E' del PC puro, esto antes de alcanzar la temperatura de 120°C.

Conclusiones.

Se estudiaron nanocompuestos de policarbonato; PC, con diferentes concentraciones de nanopartículas de Aerosil R-972 sin modificar y modificada con ácido esteárico o nanocompuestos con la nanoarcilla Cloisite 30B. Se observó una disminución en los valores de T_g de la matriz conforme aumenta la concentración de las nanopartículas de los dos tipos en el material compuesto, si las partículas son de sílica tratada con ácido esteárico, debido a la plastificación producida por el ácido esteárico residual adsorbido sobre la superficie de la sílica o inducida por el tensoactivo presente en el Cloisite 30B. También se determinó que la sílica está distribuida de manera homogénea dentro de la matriz de PC aun cuando forma aglomerados. En el caso del Cloisite 30B el proceso de mezclado permite que las laminillas estén intercaladas sin llegar a la exfoliación; sin embargo, aun cuando la dispersión de las partículas en la matriz no es la ideal, ambos tipos de material compuesto presentan un aumento sustancial en el módulo a tensión y el módulo de almacenamiento, E' . El aumento en los módulos fue más significativo en los nanocompuestos que contienen 7.5% de sílica fundida y un 20% en peso de ácido esteárico y el mayor de todos se presenta en los materiales preparados con Cloisite 30B. Sin embargo, se debe tener cuidado en las aplicaciones en que se usen estos últimos nanomateriales, porque si bien presentan mejores propiedades mecánicas, estas propiedades se pierden a temperaturas menores, entre 15 y 18°C comparado con aquellos nanomateriales que no contienen el aditivo.

Referencias

Bharadwaj, R.K. (2001). Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules* 34, 9189-9192.

Chang Y. W., Kim, S., Kyung, Y. (2005). Poly(butylene terephthalate)-clay nanocomposites prepared by melt intercalation morphology and thermomechanical properties, *Polymer International* 54, 348-353.

Chisholm B.J., Moore, R.B., Barger, G., Khavri, F., Hamstead, A., Larsen N., Olson, E., Kelly, J., Balch, G., Caraher, j. (2002). Nanocomposites derived from sulfonated poly(butylene

- terephthalate). *Macromolecules* 35, 5508-5516
- Dunumah C., Bousmina M., Kaliaguine S. (2003). Novel polymers nanocomposites from templated mesostructured inorganic materials *Macromolecules* 36, 8202-8209.
- Hasegawa N, Okamoto, H., Kato, M., Usuki, A. (2000). Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids based on modified polypropylene and organophilic clay. *Journal of Applied Polymer Science* 78, 1918-1922.
- Ke Y., Long, C., Qi, Z. (1999). Crystallization properties and crystal and nanoscale morphology of PET-clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* 71, 1139-1146.
- Liu L., Qi, Z., Zhu, X. (1999). Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt intercalation process. *Journal of Applied Polymer Science* 71, 1133-1138
- Liu W., Tian, X., Cui, P., Li, Y., Zheng, K., Yang, Y. (2004). Preparation and Characterization of PET/silica nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* 91, 1229-1232.
- Masenelli-Varlot K., G., Vigier, A. Vermogen, C. Gauthier, J.Y. Cavaille. (2007). Quantitative, Structural characterization of polymer-clay nanocomposites and discussion of an ideal microstructure, leading to the highest mechanical reinforcement. *Journal of Polymer Science; Part B; Polymer Physics* 45, 1243-1251
- Park H.-M., Liang, X., Mohanty, A. K., Misra, M., Dzarl, L. T. (2004). Effect of compatibilizer on nanostructure of the biodegradable cellulose acetate/organoclay nanocomposites. *Macromolecules* 37, 9076-9082.
- Pattanayak, A., Sadhan J.C. (2005a). Synthesis of thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive nanoclay by bulk polymerization methods. *Polymer* 46, 3275-3288.
- Pattanayak, A., Sadhan J. C. (2005b). Properties of bulk-polymerized thermoplastic polyurethane nanocomposites, *Polymer* 46, 3394-3406.
- Pralay, M., Pham H.N., Okamoto M. (2002). Influence of crystallization on intercalation, morphology and mechanical properties of polypropylene/clay nanocomposites. *Macromolecules* 35, 2042-2049.
- Seon, H. A., Kim, S.H., Lee, S.G. (2004). Surface-modified silica nanoparticle-reinforced poly(ethylene 2,6-naphthalate). *Journal of Applied Polymer Science* 94, 812-818.
- Zhang, M. Q., Pan, S.L., Lehmann, B., Klaus, F. (2004). Analysis of the interfacial interactions in polypropylene/silica nanocomposites, *Polymer International* 53, 176-183.
- Zhao, H., Shipp, D.A. (2003). Preparation of poly(styrene-block-butyl acrylate) block copolymer-silicate nanocomposites. *Chemical Materials* 15, 2693-2695.