

INFORME 2012 PROYECTO MAT2010-16815

1. Resumen de actividades realizadas

Sistema Polifluoruro de vinilideno + Nanopartículas de BaTiO₃ (PVDF-BT).

Se prepararon materiales compuestos de PVDF rellenos con partículas submicrométricas de BaTiO₃ mediante molienda de bolas bajo condiciones criogénicas para posteriormente obtener películas finas mediante presión en caliente. De esta manera se consiguieron dispersiones extraordinariamente uniformes de partículas en el interior del polímero (véase Figura 1). Se realizó un estudio morfológico y estructural mediante la utilización de técnicas convencionales: DSC (Figura 2), FTIR (Figura 3), y SEM (Figura 1). Además, se llevó a cabo una caracterización piezoeléctrica de los materiales mediante la realización de dos tipos de ensayos en los que mediante una perturbación mecánica se generan señales eléctricas en términos de voltaje: i) impacto por caída libre de una bola de acero (Figura 4) y ii) contacto intermitente macroscópico (Figura 5). Se encontró que los voltajes inducidos (de salida) disminuyen al aumentar el contenido en partículas de BaTiO₃ (Figura 6). Estos resultados se ha interpretado que son debidos, más que a cambios en la estructura cristalina o la morfología del PVDF inducidos por la presencia de las partículas, a efectos piezoeléctricos opuestos ejercidos por los constituyentes de los materiales compuestos.

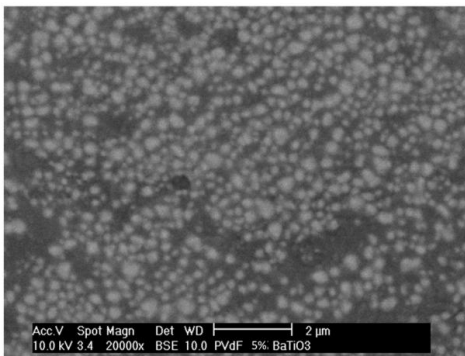


Figura 1.- Imagen obtenida para un film de material compuesto formado por PVDF y un 5% en peso de BaTiO₃ a partir de la señal de electrones retrodispersados en un SEM (los dominios claros denotan la presencia de las partículas).

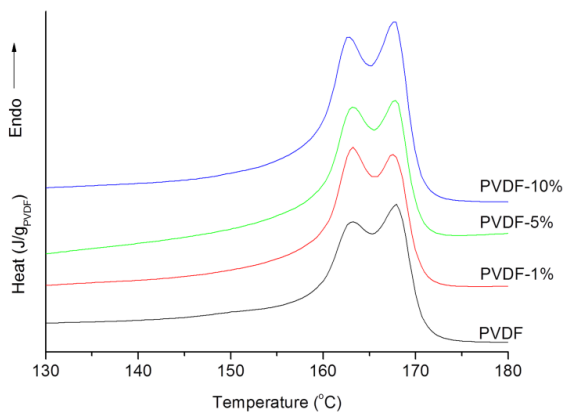


Figura 2.- Trazas de DSC de los films de material compuesto utilizados para los experimentos piezoeléctricos.

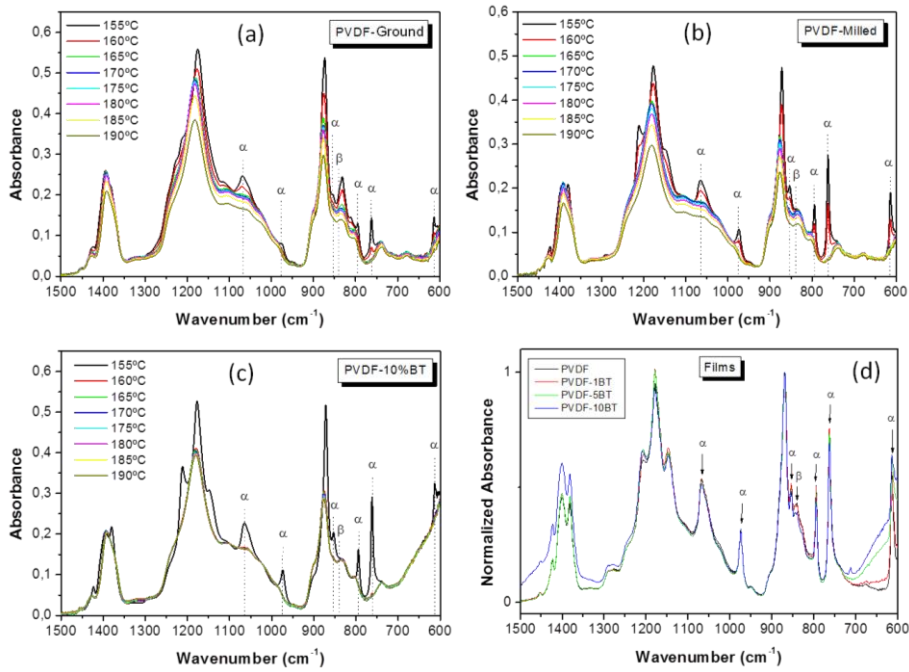


Figura 3.- Evolución con la temperatura de los espectros infrarrojos de los films de material compuesto bajo estudio.

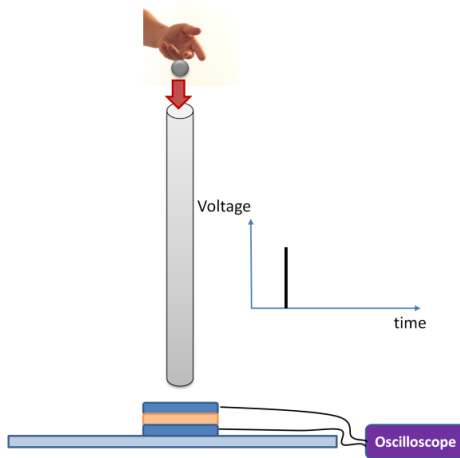


Figura 4.- Esquema de dispositivo experimental para realizar medidas del voltaje inducido al impactar una bola de acero en caída libre sobre el material bajo estudio.

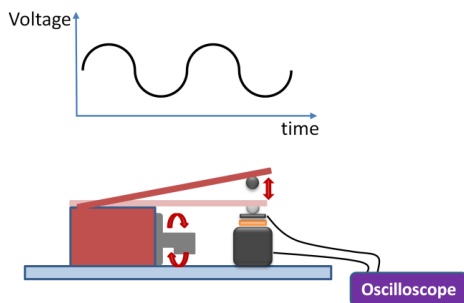


Figura 5.- Esquema del dispositivo experimental utilizado para realizar la medida de voltaje inducido en la muestra bajo estudio por aplicación periódica de una carga.

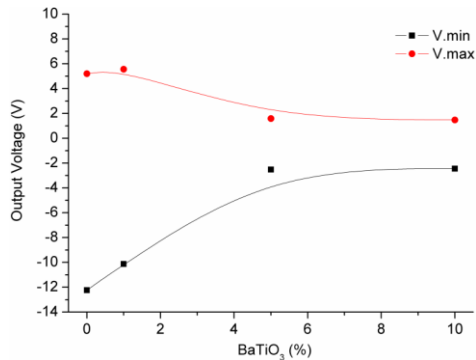


Figura 6.- Valores promedio de los picos de voltaje inducidos (positivos y negativos) en función del contenido de partículas de BaTiO₃.

A partir de experimentos calorimétricos (Figura 7) se estudió el proceso de cristalización del PVDF bajo la influencia de la presencia de partículas de BaTiO₃. Se consideraron dos variables: i) la velocidad de enfriamiento y ii) la cantidad de partículas. Finalmente también se realizó un estudio cinético a partir de los datos obtenidos con objeto de entender el mecanismo por el que se obtiene una determinada estructura y morfología en el PVDF.

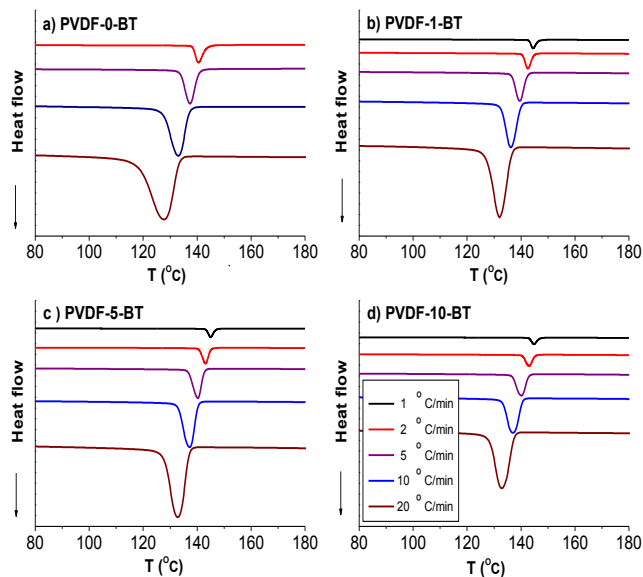


Figura 7.- Termogramas no isotermos obtenidos por calorimetría diferencial de barrido en los que se registra el proceso de cristalización del PVDF en PVDF puro y materiales compuestos PVDF/BaTiO₃.

Sistema Poliestireno + partículas de BaTiO₃

Por primera vez se ha realizado un estudio en el que en un solo experimento, "in-situ" y de manera no destructiva se han determinado las transiciones térmicas no sólo de uno sino de los dos constituyentes de un material compuesto. Se ha utilizado la fluorescencia intrínseca del poliestireno, PS, para detectar su temperatura de transición vítrea y la temperatura de Curie de las partículas de BaTiO₃ (Figura 8). Se observaron dos cambios claros en la tendencia de la fluorescencia con la temperatura que se asociaron a transiciones térmicas (Figura 9).

En cualquier caso, la diferente facilidad de formación de multímeros fenilo parece ser la causa de los cambios observados. La cantidad de partículas en los materiales compuestos no afecta de manera significativa a los valores de la temperatura de transición vítrea del PS ni a la de Curie de las partículas de BaTiO₃.

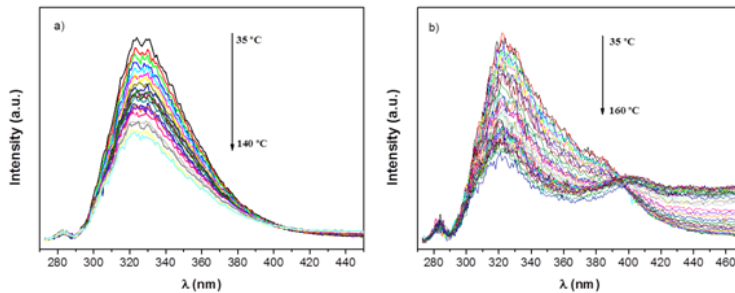


Figura 8.- Evolución con la temperature de la fluorescencia intrínseca del PS: a) PS molido y b) PS con un 4% en peso de BaTiO₃.

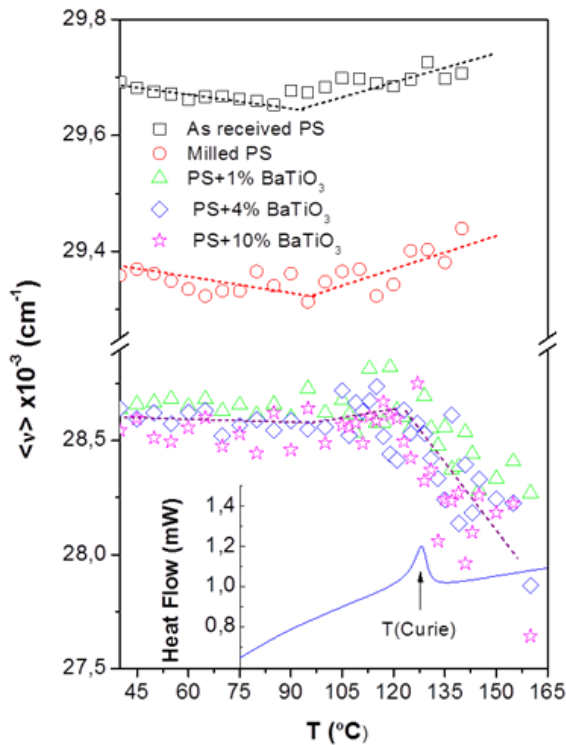


Figura 9.- Energía promedio asociada a la emisión fluorescente del PS, $\langle v \rangle$, en función de la temperatura para todas las muestras bajo estudio. Se ha insertado la traza de DSC asociada a las partículas de BaTiO₃.

Sistema Polietileno de alta densidad + partículas de BaTiO₃

Se han preparado materiales compuestos basados en la mezcla de polietileno de alta densidad HDPE y partículas de BaTiO₃. Se utilizó molienda de bolas de alta energía para conseguir una extraordinaria dispersión de partículas en el interior del polímero (Figura 10). Se realizaron estudios sobre la estructura y morfología de los materiales (FTIR, DRX y SEM). Además se realizó una caracterización mecánica mediante la realización de ensayos convencionales de tracción (Figura 11) y un estudio de la influencia de la presencia de partículas en la degradación térmica del HDPE (Figura 12). Finalmente, se realizaron estudios asociados a algunas propiedades eléctricas: medidas de análisis de respuesta en frecuencias, FRA, con un analizador de impedancias (Figura 13),

se estudió la resistividad, rigidez dieléctrica y se realizaron observaciones de los fallos de ruptura dieléctrica mediante SEM (Figura 14).

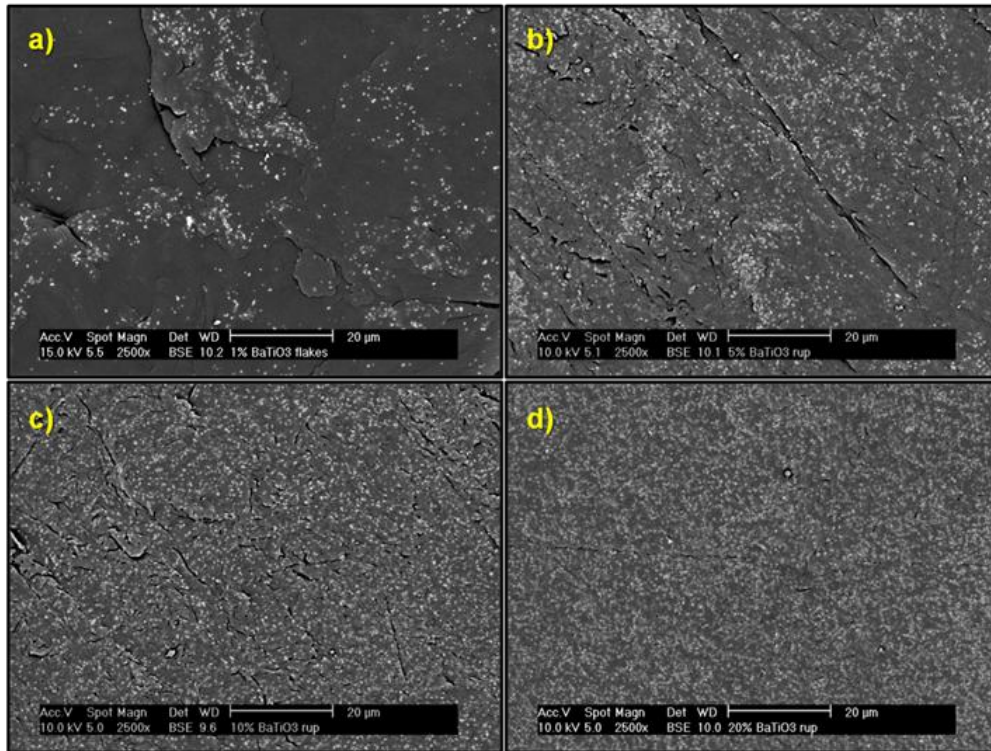


Figura 10.- Imágenes de SEM obtenidas a partir de la señal de electrons retrodispersados de los materiales compuestos bajo estudio: a) HDPE-BT1%; b) HDPE-BT5%; c) HDPE-BT10% y d) HDPE-BT20%.

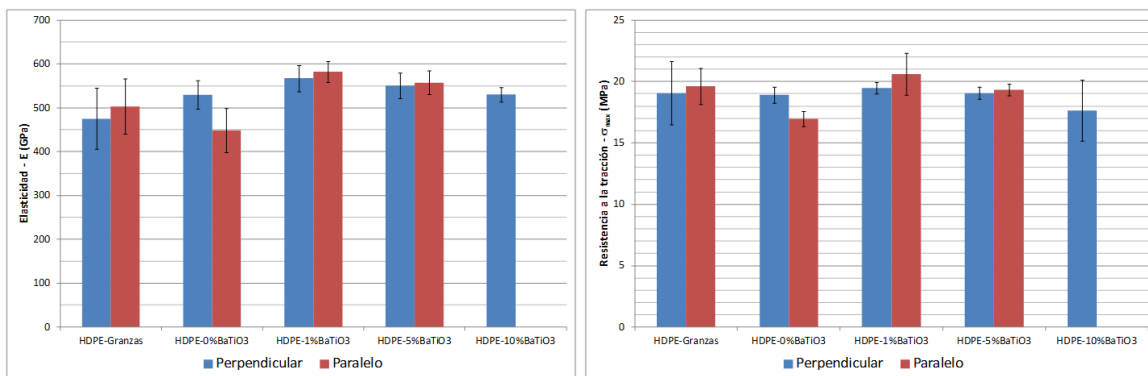


Figura 11.- Resultados de módulo de elasticidad y resistencia a tracción de materiales compuestos formados por HDPE rellenos con partículas de BaTiO₃.

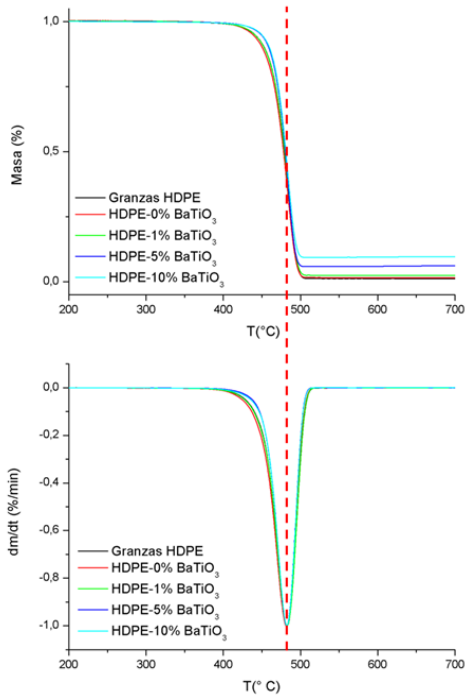


Figura 12.- Resultados de termodegradación de los materiales compuestos bajo estudio.

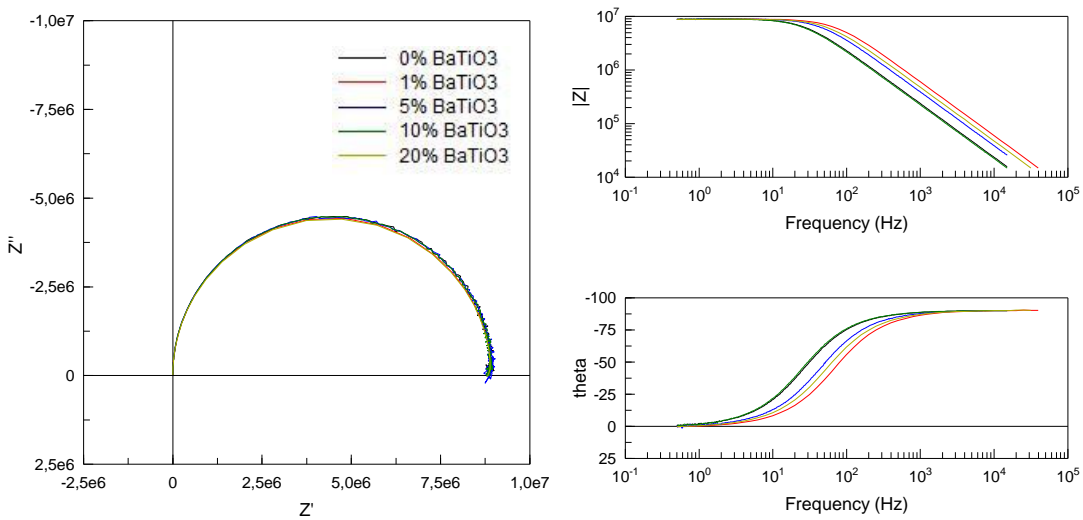


Figura 13.- Diagramas de Bode y Nyquist para todas las muestras bajo estudio.

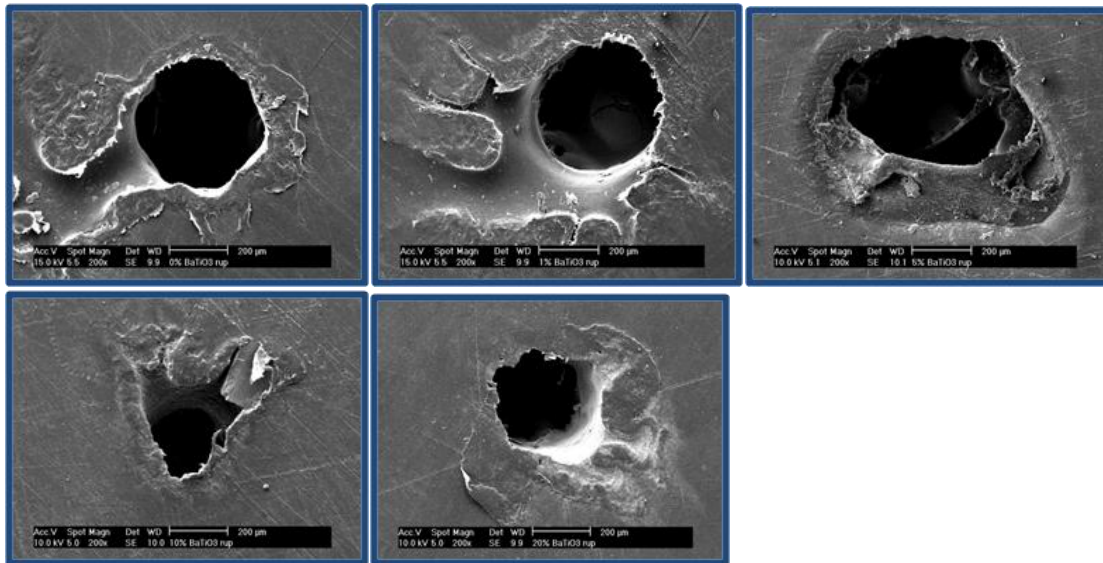


Figura 14.- Inspección de los fallos ocasionados por ruptura dieléctrica en los materiales compuestos bajo estudio.

Sistema Polietileno vinil acetato + nanopartículas de TiO₂

Se ha investigado el efecto de la presencia de nanopartículas de óxido de titanio (TiO₂) en el coeficiente de expansión térmica (CTE) de materiales nanocompuestos obtenidos a partir de la mezcla de Poli (ethyleno-covinil acetato) (EVA) y dichas nanopartículas. Se utilizó molienda de bolas en condiciones criogénicas para obtener una dispersión uniforme de las nanopartículas en el interior de la matriz EVA. Se utilizó un nuevo método basado en el uso de un microscopio de fuerza atómica, AFM, para medir nano-termodeformaciones en películas finas de materiales compuestos y finalmente obtener CTEs. Se observó que la adición de nanopartículas de TiO₂ hace disminuir el CTE de manera considerable (Figura 15). La adición de tan solo un 5% en peso de nanopartículas hace disminuir el CTE del EVA en un 63%. Para estimar los CTEs, se utilizaron diferentes propuestas teóricas y posteriormente se compararon con los resultados asociados a un nuevo, sencillo e intuitivo modelo para entender, en general, la influencia de la adición de partículas a un polímero y, en particular, la influencia del tamaño de partícula (Figura 15). Se concluyó que la creación de una interfase en los materiales compuestos y el tamaño de partícula son los factores más importantes a la hora de modificar el coeficiente de expansión térmica de un plástico.

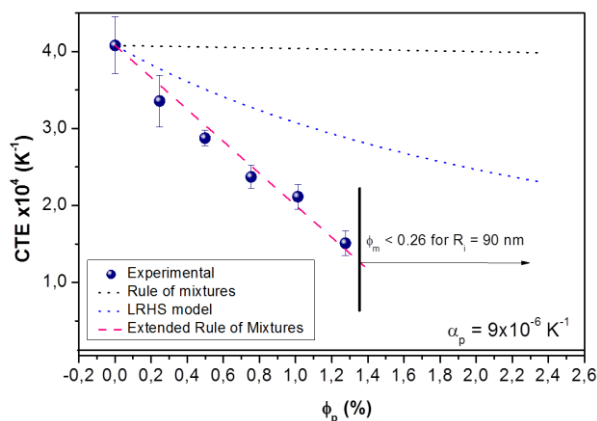


Figura 15.- Resultados experimentales de CTE en función de la fracción en volumen de nanopartículas de TiO₂. Las líneas discontinuas representan resultados de CTE estimados a partir de diferentes aproximaciones teóricas.

Complejo Rodamina: β -ciclodextrina:

Se estudió el complejo (Figura 16) utilizada para el estudio de dispersiones de partículas por medio de microscopía de fluorescencia. La inclusión de la sonda en la ciclodextrina forma un complejo estable y con un cambio en la longitud de onda de la fluorescencia. El complejo es capaz de soportar procesos altamente energéticos como la molienda mecánica de alta energía.

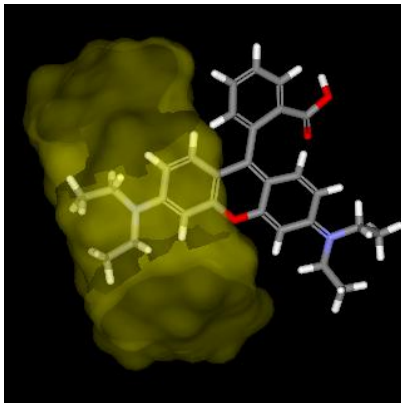


Figura 16.- Modelo del complejo Rodamina B: β -ciclodextrina utilizado como sonda fluorescente.

Se realizó una modificación superficial del Titanato de Bario para aumentar su estabilidad en suspensiones acuosas y orgánicas para la subsiguiente preparación de materiales compuestos.

Modificación superficial del Titanato de Bario con Oleato Sódico y α -ciclodextrina:

- i) Generación de Grupos $-OH$ en la superficie de las nanopartículas
 - (1) Tratamiento ácido: 200ml HCl 1M durante 4h a 106C (Reflujo):
 - Por FTIR-ATR se pueden detectar los grupos $-OH$ generados por el tratamiento.
 - El tratamiento ácido puede producir un efecto de leaching del Bario de la superficie, resultando en una superficie donde lo mayoritario son los grupos Ti-OH. El Ba^{2+} que pasa a la disolución puede reabsorberse en la superficie con un efecto negativo en las propiedades dieléctricas del $BaTiO_3$.
 - La precipitación de las partículas en suspensión se da lentamente, alrededor de 24h.
 - (2) Tratamiento con H_2O_2 : 200ml H_2O_2 30% durante 4h a 106C (Reflujo):
 - Por FTIR-ATR se pueden detectar los grupos $-OH$ generados por el tratamiento.
 - El proceso por el cual el H_2O_2 modifica las superficies de cerámicas inorgánicas no está muy claro, ya que el mecanismo de reacción de Haber-Weiss para interfases con óxidos cerámicos-agua.
 - Precipitación rápida, alrededor de una hora.
- ii) Reacción de los grupos $-OH$ con Oleato Sódico (50ml SOA 2% 90C 3h agitación).

Ambos tratamientos de modificación superficial permiten ver la presencia de Oleato sódico alrededor de la nanopartículas, pero no está claro si ambas siguen el mismo mecanismo.

En el caso del tratamiento ácido pensamos que puede haber un exceso de oleato que se adhiere a la superficie, probablemente creando una monocapa. El proceso es muy sensible al control del pH, y un descontrol del pH resulta en una rápida aglomeración.

El tratamiento con H_2O_2 es mucho más limpio, no se producen aglomeraciones y no se observa un exceso de Oleato en las nanopartículas.
- iii) Reacción con α -ciclodextrina (50ml 10mM agitación)

Mediante FTIR-ATR se observa una mayor señal de CD con el tratamiento con H_2O_2 que con el tratamiento HCl. Sin embargo, el TGA final muestra un porcentaje final entorno al 13% de degradación a 600C, mientras que con el tratamiento ácido es del 30%.

Se han realizado medidas de TEM sobre las nanopartículas y muestran la capa superficial alrededor de las nanopartículas tratadas (Figura 17).

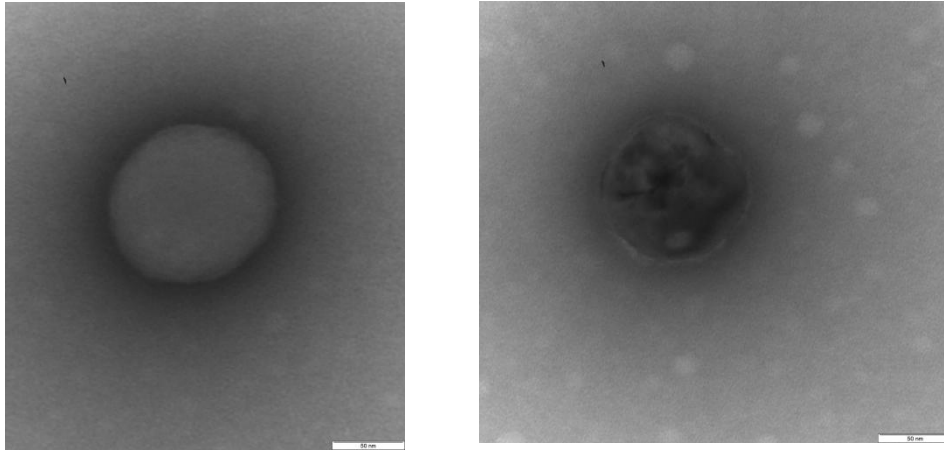


Figure 17.- Nanopartículas comerciales de BT 100nm (izda). Nanopartículas modificadas (Dcha).

Polifluoruro de vinilideno – co- trifluoroetileno (PVDF-TrFE)

Se ha realizado un estudio de envejecimiento por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de películas de copolímero de fluoruro de vinilideno trifluoroetileno PVDF-TrFE. En concreto, el copolímero empleado tenía una relación de los co-monómeros de 70% mol de PVDF y un 30% mol de TrFE. En la Figura 18 se muestra la variación de los espectros de FTIR en el infrarrojo medio en función de la temperatura de calentamiento. En la Figura 19 se muestra la evolución del primer momento en número de ondas, $\langle \nu \rangle$, de las bandas de emisión centradas en 1400 cm^{-1} y 500 cm^{-1} en función del tiempo de envejecimiento obtenidos a las distintas temperaturas de envejecimiento (80, 90, 100 y $110 \text{ }^\circ\text{C}$).

Paralelamente, se intentó realizar el estudio del proceso de envejecimiento por espectroscopía de fluorescencia en estado estacionario. El objetivo de este estudio es la caracterización fluorescente del sistema para, posteriormente, llevar a cabo los estudios de caracterización piezoeléctrica de los sistemas mediante el empleo de esta técnica de caracterización. Los espectros de fluorescencia de una disolución de pireno $9.10 \times 10^{-6} \text{ M}$ en metiletilcetona (MEK o 2-butanona) y con una concentración de PVDF-TrFE al 5% en masa/volumen (g/mL) en MEK evidenciaron la formación de una nueva especie luminiscente, consecuencia de la presencia del copolímero en disolución (Figura 20a). Teniendo en cuenta que el copolímero empleado tiene una alta concentración de átomos de flúor una posible explicación sería que estos átomos de halógeno estén actuando como desactivadores (o “quenchers”) de la fluorescencia del pireno. La desactivación de la fluorescencia en presencia de átomos de halógenos es un fenómeno que está bien documentado en la bibliografía. En cuanto a la forma de los espectros de emisión, se observaron diferencias significativas al variar la longitud de onda de excitación. Estos cambios en la forma del espectro de emisión del pireno resultan más notables al comparar los espectros normalizados (Figura 20b).

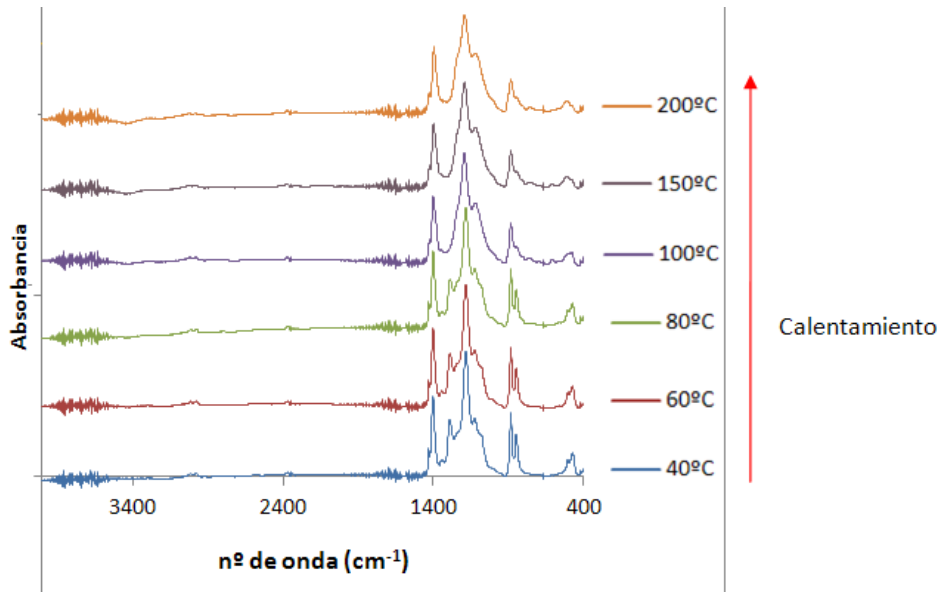


Figura 18.- Evolución de los espectros de FTIR de película de PVDF-TrFE en función de la temperatura en un calentamiento.

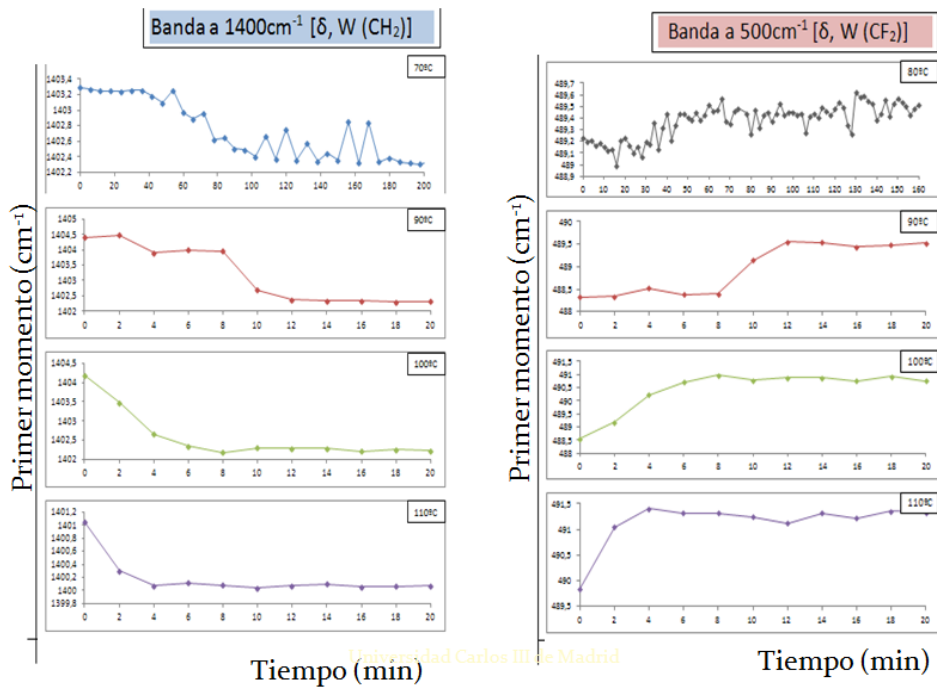


Figura 19.- Evolución del primer momento en número de ondas, $\langle \nu \rangle$, de las bandas de emisión centradas en 1400 cm^{-1} y 500 cm^{-1} en función del tiempo de envejecimiento obtenidos a las distintas temperaturas de envejecimiento (80, 90, 100 y $110 \text{ }^\circ\text{C}$).

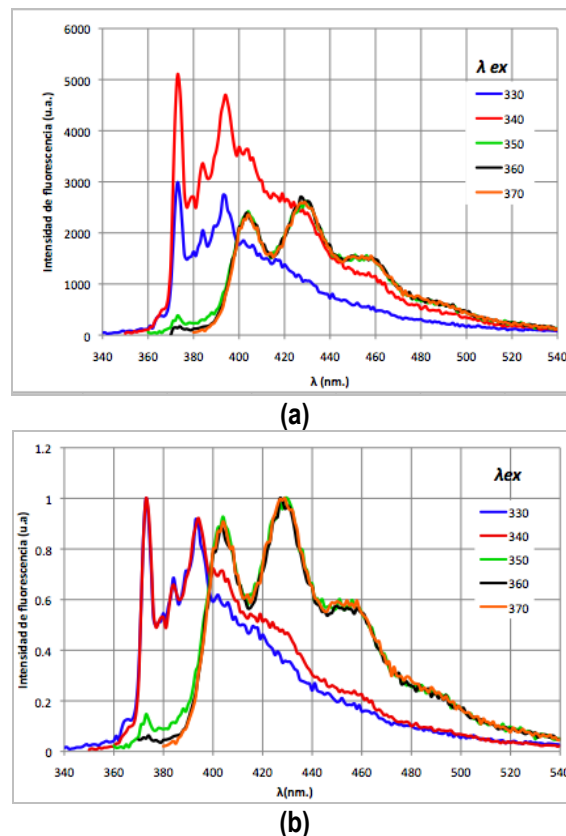


Figura 20.- Espectros de emisión de la disolución de PVDF-TrFE-5%-Py en MEK función de las distintas λ de excitación sin normalizar (a) y normalizados (b) al máximo de emisión respectivamente.

2. Colaboraciones con otros grupos de investigación directamente relacionadas con el proyecto

1. A final del año 2012 culminaron unas acciones integradas entre España-Portugal (Grupo del Dr. Andrei Kholkin Coordinador de Investigación del Center for Research in Ceramic and Composite Materials, N.Ref.: AIB2010PT-00267).
2. Se ha comenzado una colaboración con el grupo de Química Supramolecular (Departamento de Química Física I de la Universidad Complutense de Madrid) cuya investigadora principal es Gloria Tardajos. Se han realizado estudios de RMN mono y bidimensional.
3. Por otro lado, también se ha comenzado con una colaboración muy interesante en la que tienen cabida los materiales que se están preparando para este proyecto. El grupo está liderado por la Doctora Carmen San José del Departamento de Nutrición, Bromatología y Tecnología de los Alimentos de la Facultad de Veterinaria de la Universidad Complutense de Madrid. Dentro de los objetivos iniciales de esta colaboración se han planteado los siguientes:
 - ✓ Obtención de nanopartículas con propiedades bactericidas
 - ✓ Obtención de materiales nanocompuestos de matriz polimérica con una dispersión homogénea y uniforme de las nanopartículas (matrices de biocompatibles).
 - ✓ Análisis de las propiedades de las matrices poliméricas y de los materiales compuestos.
 - ✓ Estudio en profundidad de la estructura y morfología de los materiales y su correlación con las propiedades observadas. Selección de los sistemas más adecuados para investigaciones posteriores.
 - ✓ Verificación de la actividad antibiofilms de los materiales nanocompuestos frente a distintos agentes patógenos.



3. Difusión de los resultados del proyecto

	Referencia	Tipo de publicación (artículo científico o patente)	Autores
1	Rhodamine Solid Complexes as Fluorescence Probes to Monitor Dispersion of Cyclodextrins in Polymeric Nanocomposites. <i>Dyes and Pigments</i> , 94, 427-436 (2012).	Artículo Científico	R. Serra-Gómez, G. Tardajos, J. González-Benito and G. González-Gaitano
2	Composites Based on EVA and Barium Titanate Submicrometric Particles: Preparation by High Energy Ball Milling and Characterization. <i>Polymer Composites</i> , 3, 1549-1556 (2012).	Artículo Científico	R. Serra, G. Gonzalez-Gaitano, J. González-Benito
3	Uniformly dispersed BaTiO ₃ particles in PS based nanocomposite materials. <i>Polymer Testing</i> , 31, 1121-1130 (2012).	Artículo Científico	D. Olmos, J.M. Martínez-Tarifa, G. González-Gaitano and J. González-Benito
4	Polymer Structure and Morphology of Nanocomposites Based on LDPE and silica nanoparticles. <i>Polymer composites</i> , 33(11), 2009-2021 (2012).	Artículo Científico	D. Olmos, E. Rodríguez-Gutiérrez, J. González-Benito
5	Effect of PMMA Molecular Weight on the Interfacial Morphology of GF/PMMA Modified Epoxy Matrix Composites. Congreso: 11th European Symposium on Polymer Blends. San Sebastián (España). 25-28 Marzo (2012).	Comunicación congreso (póster)	J. Gonzalez-Benito, J.M. Arroyo, D. Olmos, G. Gonzalez-Gaitano
6	Flexible PVDF-BaTiO ₃ Nanocomposites for Pressure sensors. 21st International symposium on Applications on Ferroelectrics. 11th European Conference on Applications on Polar Dielectrics. 4th Conference Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials. Aveiro, Portugal. 9-13 Julio (2012).	Comunicación congreso (póster)	D. Olmos, G. González Gaitano, Andrei Kholkin, Javier González-Benito