

## INFORME 2013 PROYECTO MAT2010-16815

### 1. Resumen de actividades realizadas

#### Actividad 1

Mediante molienda mecánica de bolas (HEBM) y prensado en caliente se prepararon materiales compuestos basados en poliestireno (PS) relleno de partículas submicrométricas de  $\text{BaTiO}_3$ . Se estudió el efecto de las condiciones de preparación (procesado) y la cantidad de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  en la morfología y estructura de los materiales compuestos para finalmente correlacionarlos con su comportamiento dieléctrico.

- ✓ Se demostró que el método seleccionado de procesado es eficaz para dispersar uniformemente las partículas dentro de la matriz polimérica (Figura 1).
- ✓ Ni el proceso de molienda ni la presencia de nanopartículas de  $\text{BaTiO}_3$  (por debajo de 40 % en peso) parece alterar la estructura del polímero PS tal y como evidenciaron los resultados de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (Figura 2), termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido.
- ✓ La temperatura de transición vítrea, así como la degradación térmica del polímero, prácticamente no sufren cambios, lo que sugiere que: i) la presencia de las partículas no modifica la dinámica de la matriz de PS y ii) no hay interacciones físico-químico fuertes entre el PS y las partículas de  $\text{BaTiO}_3$ .
- ✓ Se estudiaron los cambios en la permitividad relativa de los sistemas debido a la molienda y la incorporación de las partículas. La molienda (HEBM) por sí misma no afecta significativamente a la constante dieléctrica del poliestireno, mientras que la presencia de  $\text{BaTiO}_3$  la aumenta, tal y como explican algunas teorías (Figura 3). Estos cambios se atribuyen a la incorporación de partículas submicrométricas de muy alta permitividad dentro de la PS y a la importante fracción interfacial generada debido al pequeño tamaño de las partículas o extremadamente grande relación superficie/volumen.

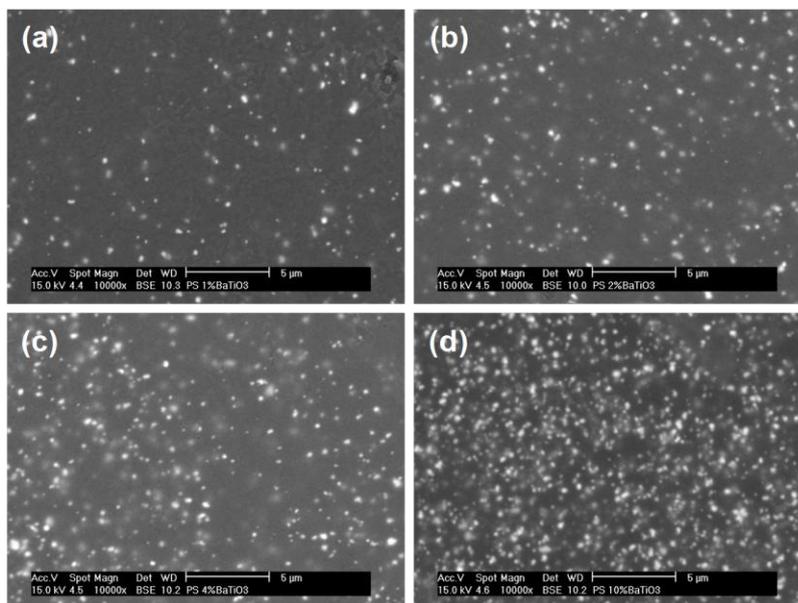


Figura 1.- Imágenes de microscopía electrónica de barrido obtenidas a partir de electrones retrodispersados de films de materiales compuestos: a) PS + 1%  $\text{BaTiO}_3$ ; b) PS + 2%  $\text{BaTiO}_3$ ; c) PS + 4%  $\text{BaTiO}_3$  y d) PS + 10%  $\text{BaTiO}_3$ .

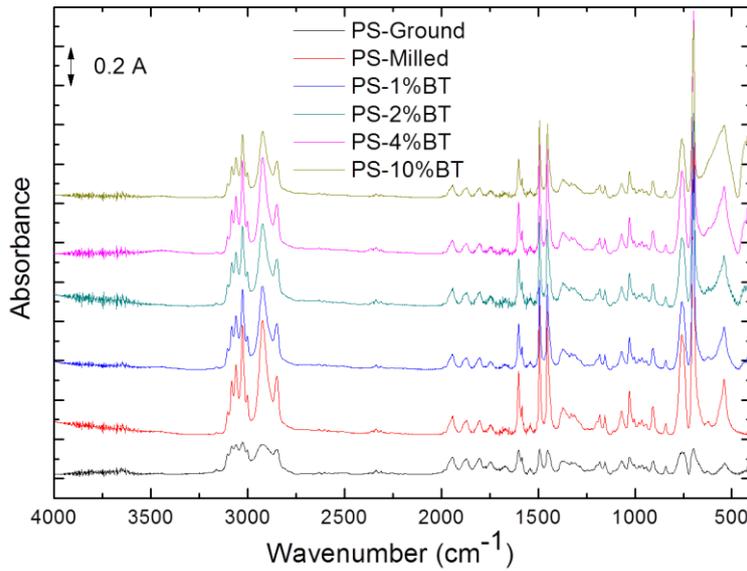


Figura 2.- Espectros FITR de todas las muestras estudiadas basadas en PS + BaTiO<sub>3</sub>.

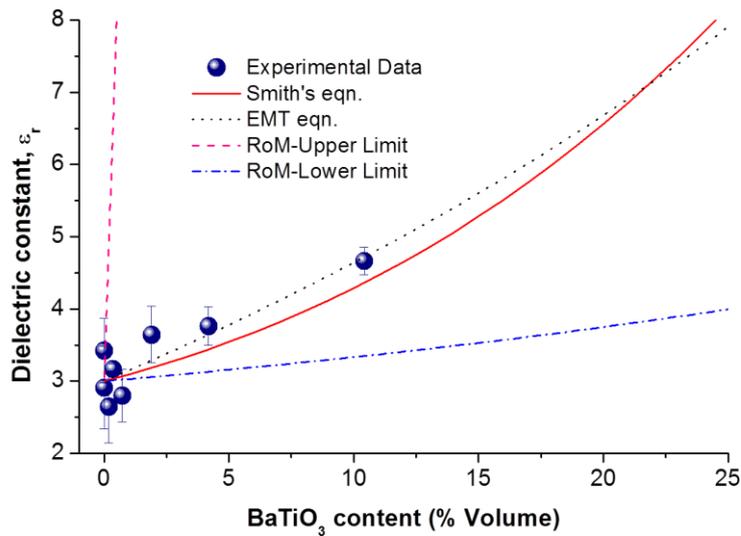


Figure 3.- Constante dieléctrica o permitividad relativa,  $\epsilon_r$ , de materiales compuestos PS + BaTiO<sub>3</sub> en función del porcentaje en volumen de BaTiO<sub>3</sub>.

## Actividad 2

Se prepararon materiales compuestos basados en copolímeros de bloque de PEO y PPO. Para ello, las partículas de BaTiO<sub>3</sub> se modificaron superficialmente para mejorar posteriormente la estabilidad de las dispersiones preparadas en agua y las disoluciones de los biopolímeros. Finalmente, los materiales se prepararon por "casting". La modificación se llevó a cabo realizando una funcionalización covalente con oleato sódico (SOA), seguido de la incorporación de  $\alpha$ -ciclodextrina,  $\alpha$ -CD o funcionalizando con solamente una ciclodextrina ( $\alpha$ -CD ó  $\beta$ -CD), ver esquemas de Figura 4. En un último paso las partículas se introdujeron en diversos tipos de polímeros PEG, PEO y Pluronicos como posibles matrices biocompatibles, muy utilizadas hoy en día como hidrogeles y films en biomateriales. Se realizó una caracterización exhaustiva mediante espectroscopia

infrarroja por transformada de Fourier utilizando un dispositivo de reflectancia totalmente atenuada (ATR), termogravimetría y análisis térmico diferencial y microscopía electrónica de transmisión.

- ✓ Se mejoró la estabilidad de las dispersiones de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  en agua gracias a la creación de un recubrimiento superficial de SOA más CDs (Figura 5).
- ✓ También se consiguieron recubrimientos con tan solo ciclodextrinas. La interacción de estas partículas modificadas con PEG, PEO Pluronic® F127 se ha estudiado y caracterizado mediante FTIR and TGA.
- ✓ Las partículas modificadas se procesaron junto con los polímeros en forma de films tanto por métodos de estado sólido como en disolución acuosa, dando lugar a sistemas con dispersión uniforme de partículas gracias a la estabilidad de los recubrimientos (Figura 6).

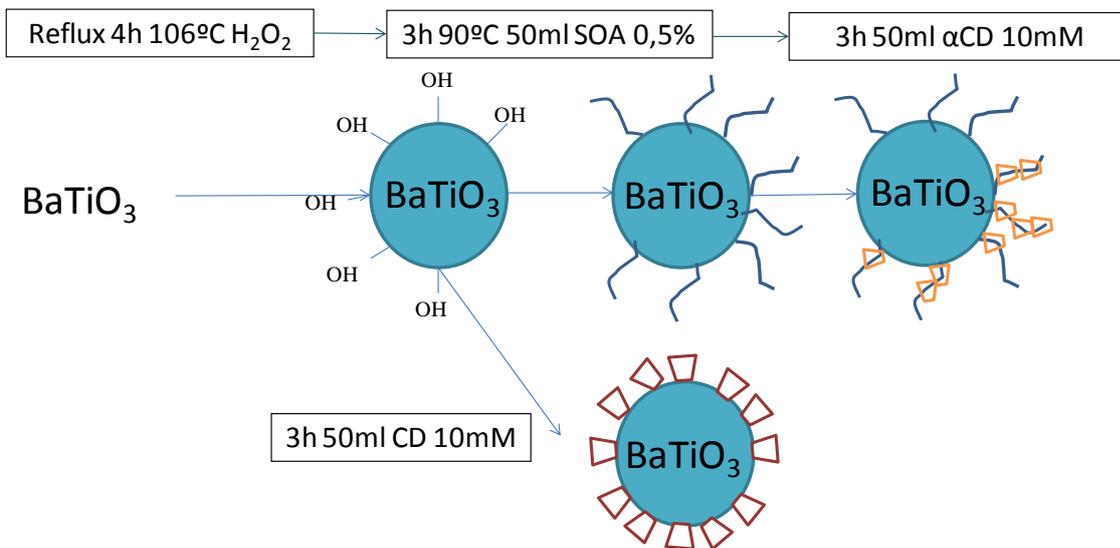


Figura 4.- Esquemas de los procesos de modificación superficial de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  con ciclodextrinas.

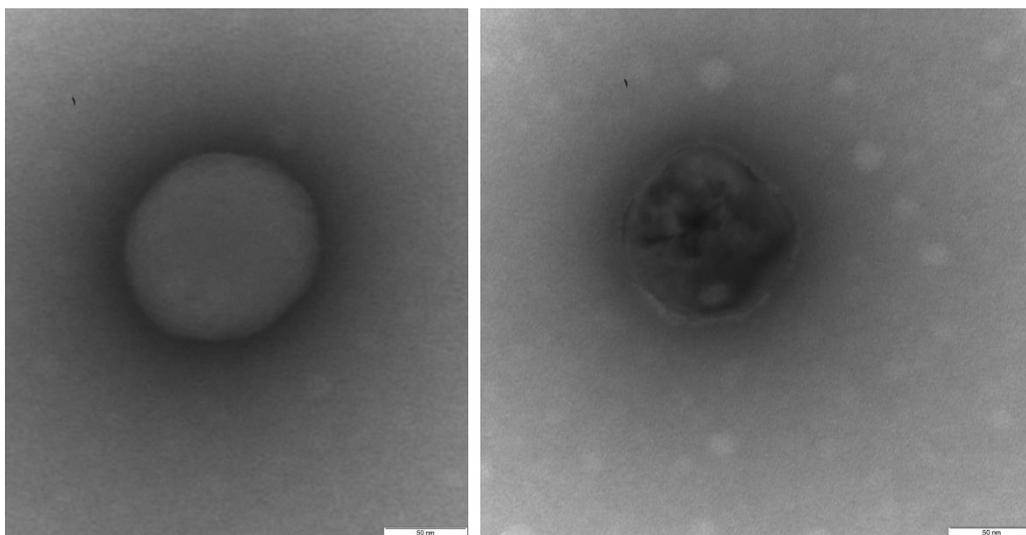


Figura 5.- Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  comerciales (izquierda) y partículas de  $\text{BaTiO}_3$  modificadas BT-SOA-  $\alpha$  CD (derecha).

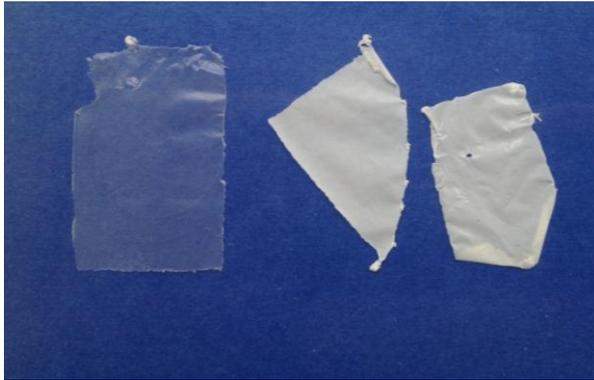


Figura 6.-: Films de: PEO (izquierda); PEO + BT (central) y PEO + BT+  $\alpha$ -CD (derecha).

### **Actividad 3**

Se realizaron estudios muy novedosos mediante el empleo de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier sobre el cambio en la dinámica molecular de polímeros convencionales por incorporación de partículas submicrométricas. Se estudiaron dos sistemas:

#### Actividad 3.1.- Polimetilmetacrilato (PMMA) + nanopartículas de sílice

Se prepararon films de PMMA y nanopartículas de sílice por “casting de suspensiones” y posterior prensado en caliente (Figura 7). Posteriormente se utilizó el infrarrojo cercano para realizar estos estudios (FT-NIR). En particular se exploraron diferentes maneras de analizar los espectros para extraer la información buscada: i) los desplazamientos de las bandas en términos del primer momento del número de ondas (Figura 8); ii) desplazamiento de bandas en términos de una relación de absorbancias (Figura 9) y iii) variaciones de absorbancia en términos de la absorbancia integrada (Figura 10). El análisis espectroscópico permitió estudiar transiciones térmicas en el PMMA y materiales nanocompuestos PMMA/nanopartículas de sílice. Se pudo observar que el método basado en el la utilización de la relación de absorbancias es más sensible para estudiar dichas transiciones térmicas. Además, es posible utilizar más de una banda para realizar estos estudios pudiéndose extraer información específica en cada caso y viéndose cómo las vibraciones de los grupos  $\text{CH}_2$ ;  $\text{CH}_3$  y  $\text{C}=\text{O}$  se ven afectados por cambios en el volumen libre del PMMA. Se pudo concluir que la dinámica del PMMA está más influida por los grupos laterales que por la cadena principal del polímero. La presencia de nanopartículas, al menos para 1% en peso, restringiendo el movimiento de de las cadenas de PMMA aumentando las temperaturas de relajación que podrían asociarse a transiciones vítreas.

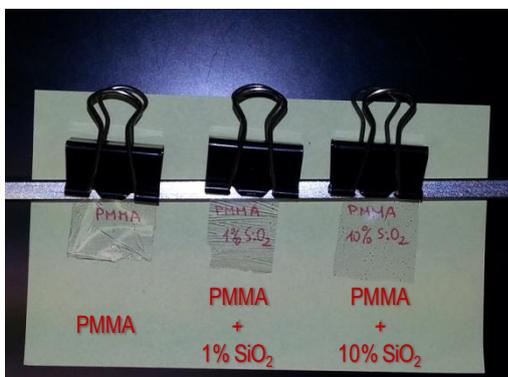


Figura 7.- Films de PMMA con distintos porcentajes de nanopartículas de sílice.

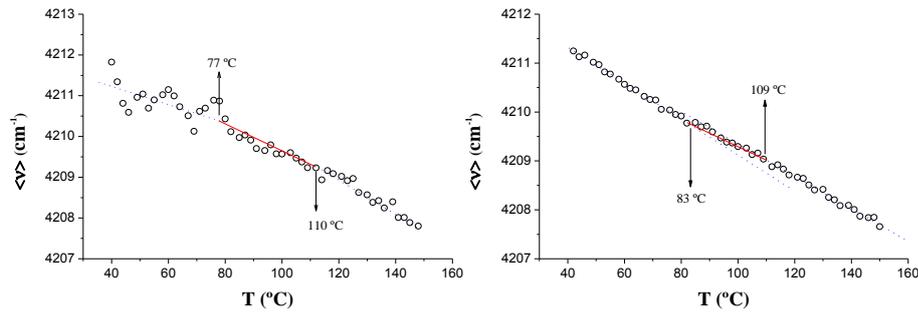


Figura 8.- Primer momento de la banda NIR del PMMA centrada a  $4206\text{ cm}^{-1}$ : PMMA puro (izquierda) y material nanocompuesto PMMA/silíce con 1% en peso de nanopartículas de silíce (derecha).

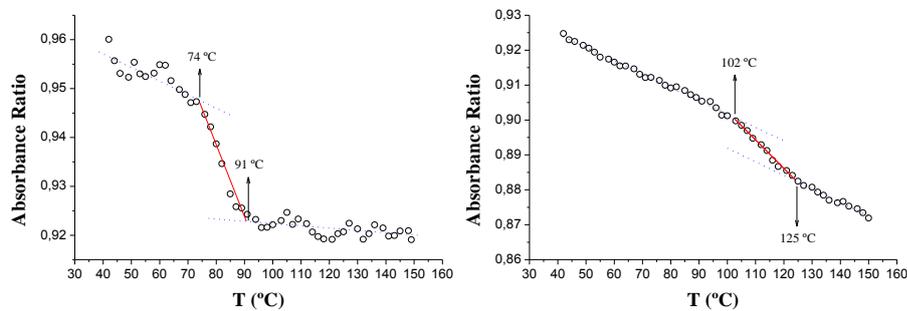


Figura 9.- Relación de absorbancias para la banda NIR del PMMA centrada a  $4206\text{ cm}^{-1}$ : PMMA puro (izquierda) y material nanocompuesto PMMA/silíce con 1% en peso de nanopartículas de silíce (derecha).

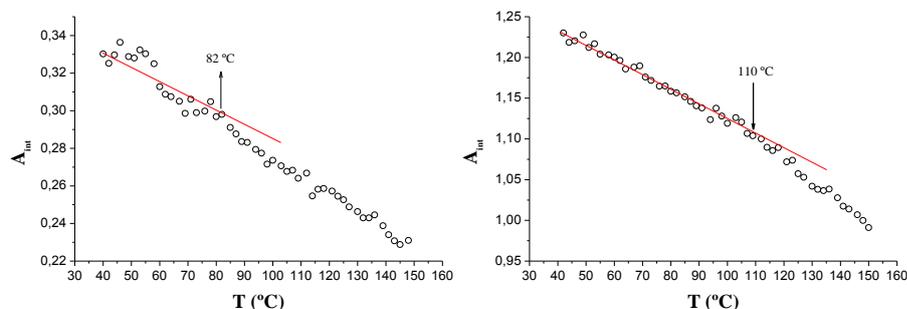


Figura 10.- Absorbancia integrada para la banda NIR del PMMA centrada a  $4206\text{ cm}^{-1}$ : PMMA puro (izquierda) y material nanocompuesto PMMA/silíce con 1% en peso de nanopartículas de silíce (derecha).

### Actividad 3.2.- Poliestireno (PS) + partículas submicrométricas de titanato de bario

En este caso se utilizó espectroscopía infrarroja pero en el rango medio. Mediante la utilización del efecto de la temperatura en el primer momento del número de ondas y la absorbancia de las bandas se probó que cada grupo molecular analizado daba lugar a diferentes dependencias ofreciendo información muy variada acerca de la dinámica macromolecular. En particular se identificaron tres regiones espectrales: región I, región II y región III. Para la región I donde se encuentran las bandas asociadas a vibraciones de los enlaces C-H fuera del plano del anillo aromático el análisis de las bandas muestra que tanto el número de ondas asociado a la posición de las bandas (Figura 11) como su absorbancia (Figura 12) disminuyen con la temperatura, mientras que las bandas que aparecen en la región III (vibraciones de tensión tanto alifáticas como aromáticas) muestran los cambios más bruscos con la temperatura. Las temperaturas de relajación como las asociadas a la transición

vítrea fueron extraídas de la evolución de las bandas de las regiones II y III. Estos cambios se interpretaron considerando que las correspondientes vibraciones de enlace modifican mucho la distribución de los electrones  $\pi$ , causando importantes cambios en el momento dipolar antes y después de la transición térmica. Un análisis más profundo reveló que algunas bandas permiten obtener la temperatura para la cual comienzan los movimientos cooperativos de cadena macromolecular y que normalmente se asocian a la transición vítrea. Se ha propuesto un mecanismo de dos pasos para el proceso de transición vítrea (Figura 13): i) a temperaturas inferiores (110 °C) se rompen las interacciones entre grupos fenilo y a temperaturas superiores (120°C) se ponen en marcha los movimientos cooperativos de eslabones de cadena. Finalmente se demuestra que la presencia de partículas submicrométricas de BaTiO<sub>3</sub> no ejerce ningún efecto específico apreciable en la dinámica del PS en su estado vítreo pues no existen interacciones específicas entre el polímero y las partículas

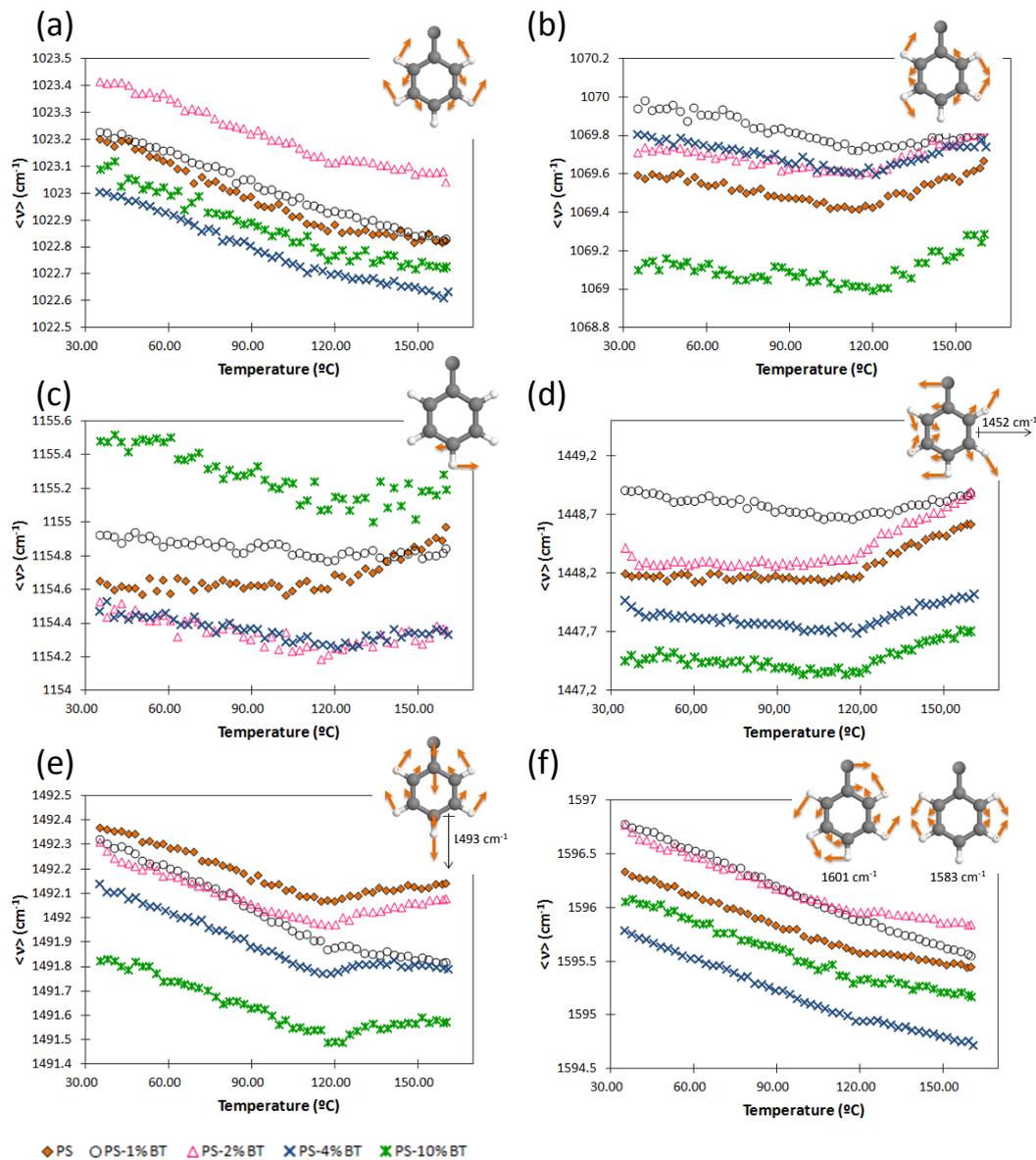


Figure 11.- Evolución de  $\langle \nu \rangle$  (cm<sup>-1</sup>) frente a T (°C) por las bandas centradas a 1028, 1069, 1154, 1450, 1493 y 1600 cm<sup>-1</sup>. Intercaladas se muestran representaciones esquemáticas de las deformaciones del anillo aromático asociadas a cada modo vibracional. Las flechas indican los movimientos relativos de los átomos en el espacio.

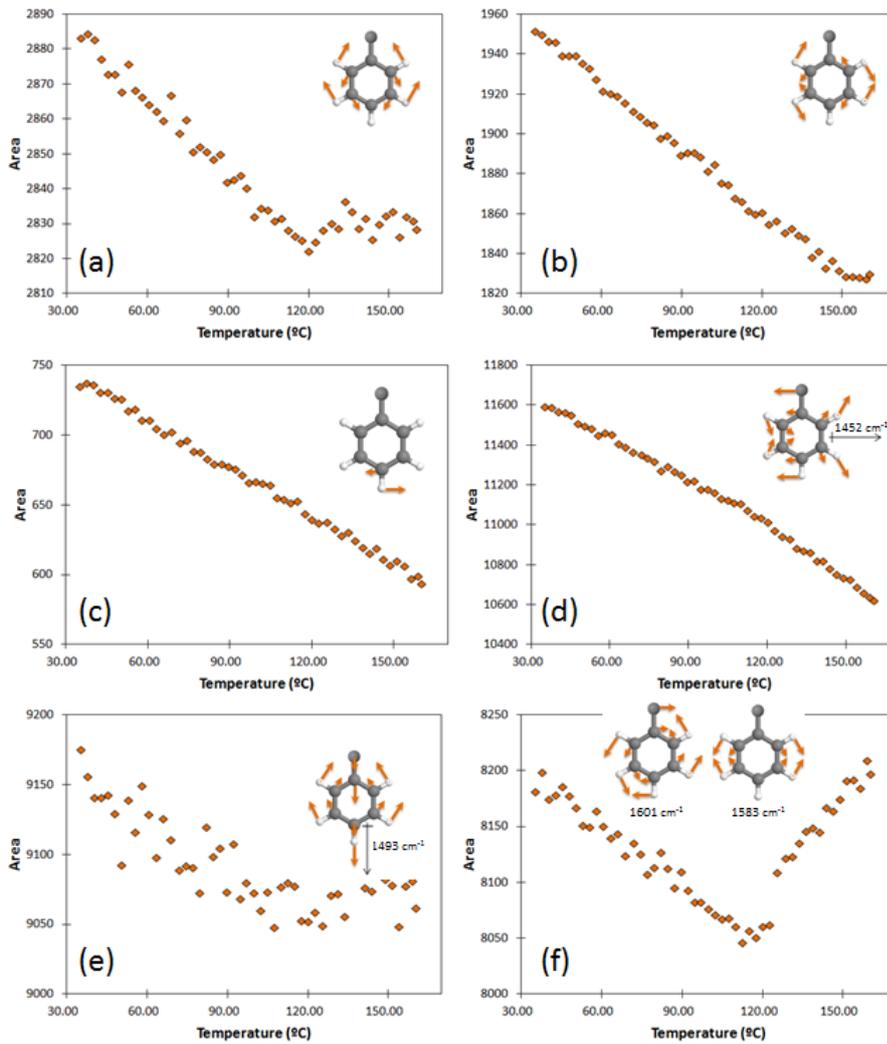


Figure 12.- Representaciones de la absorbancia integrada en función de la temperatura de las bandas centradas a 1028, 1069, 1154, 1450, 1493 and 1600 cm<sup>-1</sup> in PS. Intercaladas se muestran representaciones esquemáticas de las deformaciones del anillo aromático asociadas a cada modo vibracional. Las flechas indican los movimientos relativos de los átomos en el espacio.

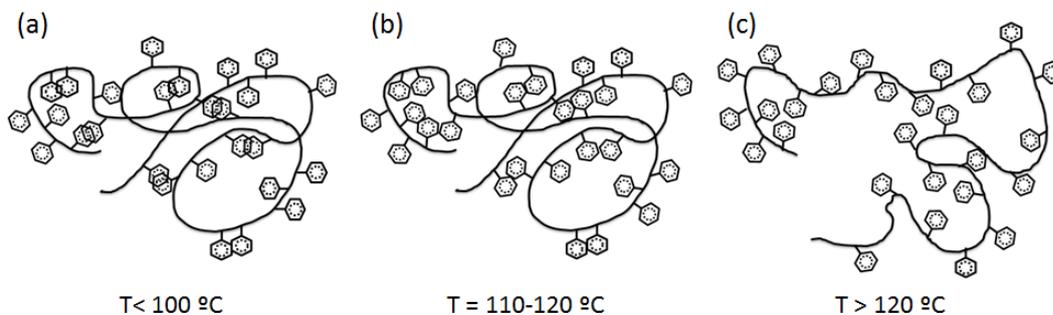


Figure 13.- Ilustración del mecanismo de dos pasos asociado al proceso de la transición vítrea en el PS: (a) Estado vítreo del polímero; b) deslizamiento y rotación de los anillos aromáticos y (c) mayor movilidad de la cadena principal del PS.

#### Actividad 4

Se prepararon y caracterizaron distintas composiciones del sistema ternario formado por polifluoruro de vinilideno, PVDF, partículas submicrométricas de titanato de bario, BaTiO<sub>3</sub>, y nanotubos de carbono, CNT. Los códigos y composiciones de los distintos materiales preparados aparecen en la Tabla 1.

Tabla 1.- Los códigos y composiciones de los distintos materiales compuestos basados en la mezcla de PVDF, BaTiO<sub>3</sub> y CNT.

Sample	PVDF (% wt)	BaTiO <sub>3</sub> (% wt)	CNTs (% wt)
PVDF	100	0.0	0.0
PVDF-1BT	99.0	1.0	0.0
PVDF-5BT	95.0	5.0	0.0
PVDF-10BT	90.0	10.0	0.0
PVDF-40BT	60.0	40.0	0.0
PVDF-0.1CNT	99.9	0.0	0.1
PVDF-0.5CNT	99.5	0.0	0.5
PVDF-1.0CNT	99.0	0.0	1.0
PVDF-40BT-0.1CNT	59.9	40.0	0.1
PVDF-40BT-0.5CNT	59.5	40.0	0.5
PVDF-40BT-1.0CNT	59.0	40.0	1.0

En todos los casos se hizo una caracterización exhaustiva basada en:

- ✓ El estudio de propiedades térmicas por calorimetría diferencial de barrido, DSC (Figura 14), y termogravimetría, TGA (Figura 15).
- ✓ Análisis morfológico mediante microscopía electrónica de barrido (Figura 16).
- ✓ Análisis estructural por difracción de rayos X (Figura 17).
- ✓ Análisis por espectroscopía de impedancia (Figura 18).

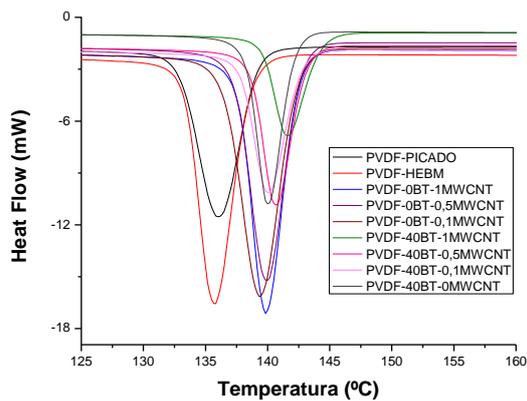


Figura 14.- Ejemplo de termogramas obtenidos durante un enfriamiento a 10°C/min de todos los materiales compuestos basados en la mezcla de PVDF, BaTiO<sub>3</sub> y CNT.

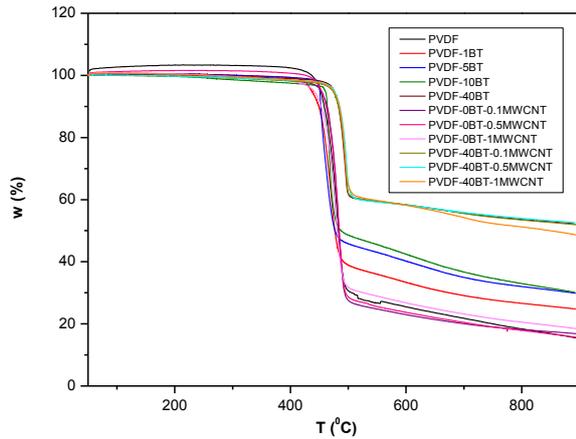


Figura 15.- Ejemplo de análisis termogravimétrico (calentamiento a 10°C/min) de todos los materiales compuestos basados en la mezcla de PVDF, BaTiO<sub>3</sub> y CNT.

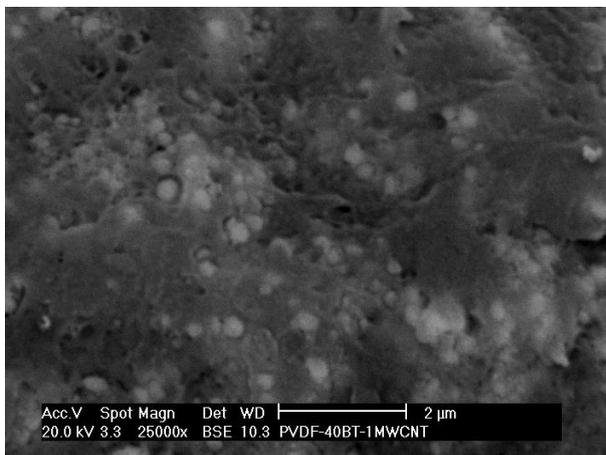


Figura 16.- Imagen deSEM de la superficie de fractura de un film de PVDF + 40% en peso de BaTiO<sub>3</sub> y un 1% de CNT obtenida a partir de la señal procedente de electrones retrodispersados.

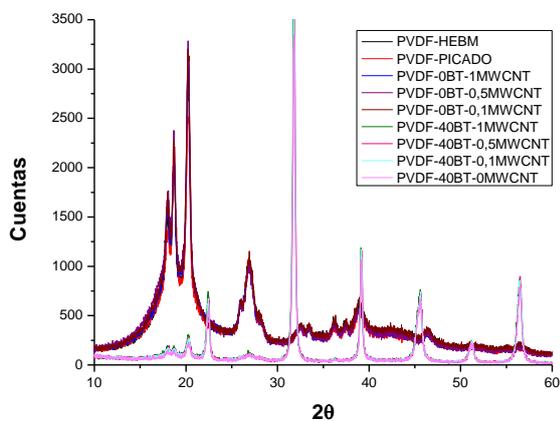


Figura 17.- Ejemplo de difractogramas obtenidos para todos los materiales compuestos basados en la mezcla de PVDF, BaTiO<sub>3</sub> y CNT.

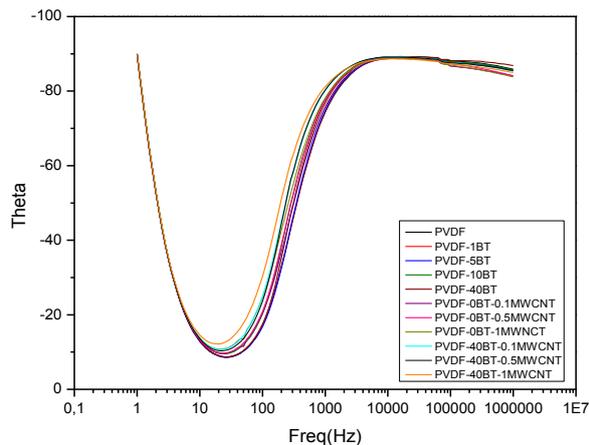


Figura 18.- Ejemplo de resultados asociados a los experimentos de espectroscopía de impedancia para todos los materiales compuestos basados en la mezcla de PVDF, BaTiO<sub>3</sub> y CNT.

### **Actividad 5**

Se prepararon y caracterizaron films de materiales nancompuestos basados en poli (etilen-co-vinilacetato) y partículas submicrométricas de titanato de bario. Las composiciones preparadas fueron de 0, 1, 5, 10, 15 y 20% en peso de partículas de BaTiO<sub>3</sub>. La preparación de los films se realizó mediante casting y posterior prensado en caliente. Además, se hicieron varias pruebas para la correcta dispersión de las partículas mediante la aplicación de ultrasonidos (imágenes de SEM evidenciaron el éxito de los ultrasonidos en la disgregación de los aglomerados de partículas suministrados comercialmente).

Se realizó una caracterización térmica mediante calorimetría diferencial de barrido y espectroscopía de fluorescencia de estado estacionario con objeto de realizar un estudio de las transiciones térmicas de los materiales compuestos. En el último caso fue necesario dispersar una sonda fluorescente (dansilcadaverina).

### **Actividad 6**

Determinación de coeficientes de expansión térmica, CTE, en polímeros mediante medidas de nanotermodeformación. Influencia de la composición de un copolímero, poli(etilen-co-vinilacetato), EVA, e influencia de la masa molecular en el polimetilmetacrilato, PMMA.

Para medir las expansiones térmicas a escala nanoscópica se empleó un microscopio de fuerza atómica. Se estudiaron copolímeros EVA con diferentes fracciones en peso del comonomero vinil acetato (12, 18, 25 y 40% en peso) y polímeros de PMMA con diferentes masas moleculares promedio en peso (33900, 64800, 75600 and 360000 g/mol). Tanto la dependencia del CTE del EVA con la fracción en peso de vinil acetato como la dependencia del CTE del PMMA con la masa molecular se analizaron para finalmente explicarlas a partir de un modelo nuevo muy sencillo e intuitivo basado en la regla de las mezclas. En la Figura 19 se representa el valor del CTE de EVA en función de su composición así como el ajuste utilizando a ecuación procedente del modelo teórico. En la Figura 20 se representa el valor del CTE de PMMA en función de la inversa de su masa molecular así como el ajuste utilizando a ecuación procedente del modelo teórico.

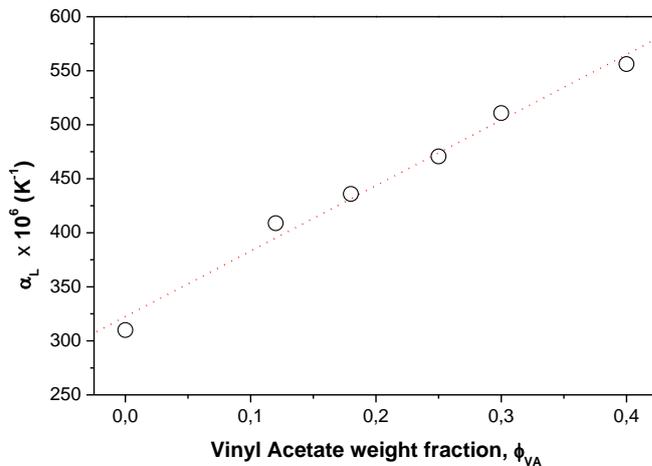


Figura 19.- CTE de EVA en función de su composición así como el ajuste (línea roja punteada) utilizando a ecuación procedente del modelo teórico.

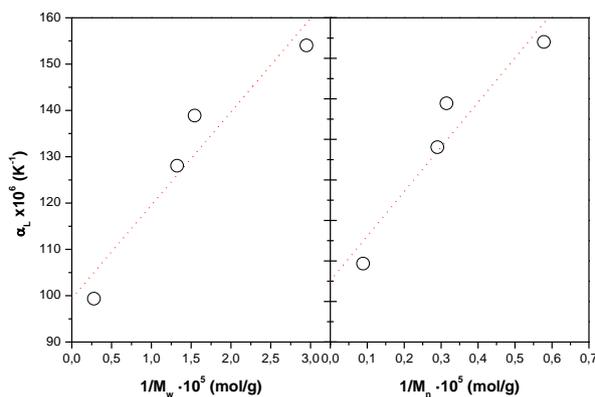


Figura 20.- Coeficiente de expansión térmica lineal de PMMA en función del inverso de la masa molecular promedio en peso (izquierda) y promedio en número (derecha).

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

- ✓ Se sigue colaborando con el grupo 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.

En este sentido ya se han empezado a preparar los primeros materiales nanocompuestos de matriz polimérica con una dispersión homogénea y uniforme de las nanopartículas antimicrobianas. Se han caracterizado y se ha estudiado su efecto bactericida.

- ✓ Se colabora con el grupo de Diagnóstico de Máquinas Eléctricas y Materiales Aislantes (DIAMAT) del Departamento de Ingeniería eléctrica de la Universidad Carlos III de Madrid. Junto con algún miembro de este grupo, en concreto el Dr. Juan Manuel Martínez Tarifa se están realizando todas las medidas de espectroscopía de impedancia y se están analizando los resultados mediante el empleo de circuitos equivalentes.



### 3. Difusión de los resultados del proyecto

#### 3.1. Artículos en revistas científicas

1. AUTORES: D. Olmos, A. García-López, J. González-Benito Título: Intrinsic Fluorescence of PS for the Detection in a Single Experiment of Thermal Transitions of Both Constituents in PS/BaTiO <sub>3</sub> Composites REVISTA/LIBRO: Materials Letters VOLUMEN: 97 PÁGINAS, INICIAL: 8 FINAL: 10 FECHA: 2013 Índice de impacto: Posición que ocupa: Q1 N° citas:
2. AUTORES: D. Olmos, R.Vela, A.A. Junceda, J. González-Benito Título: Rubber Particles from Tires out of Use as Toughness Modifiers of Epoxy based Thermosets REVISTA/LIBRO: The Journal of Adhesion VOLUMEN: 89 PÁGINAS, INICIAL: 697 FINAL: 713 FECHA: 2013 Índice de impacto: 0,857(2012) Posición que ocupa: Q3 N° citas:
3. AUTORES: J. González-Benito*, E. Castillo and J.F. Caldito Título: Coefficient of thermal expansion of TiO <sub>2</sub> filled EVA based nanocomposites. A new insight about the influence of filler particle size in composites REVISTA/LIBRO: European Polymer Journal VOLUMEN: 49 PÁGINAS, INICIAL: 1747 FINAL: 1752 FECHA: 2013 Índice de impacto: 2,562(2012) Posición que ocupa: 17/79(Q1) N° citas:
4. AUTORES: D. Olmos, G. González-Gaitano, A.L. Kholkin, J. González-Benito Título: Flexible PVDF-BaTiO <sub>3</sub> Nanocomposites as Potential Materials for Pressure Sensors REVISTA/LIBRO: Ferroelectrics VOLUMEN: 447 PÁGINAS, INICIAL: 9 FINAL: 18 FECHA: 2013 Índice de impacto: 0,415(2012) Posición que ocupa: 209/239(Q4) N° citas:
5. AUTORES: J. Gonzalez-Benito, J. Martinez-Tarifa, M.E. Sepúlveda-García, R.A. Portillo, G. Gonzalez-Gaitano Título: Composites based on HDPE filled with BaTiO <sub>3</sub> submicrometric particles. Morphology, structure and dielectric properties REVISTA/LIBRO: Polymer Testing VOLUMEN: 32 PÁGINAS, INICIAL: 1342 FINAL: 1349 FECHA: 2013 Índice de impacto: 2,016(2011) Posición que ocupa: (Q1) N° citas:
6. AUTORES: Olmos D., Montero F., Gonzalez-Gaitano G., Gonzalez-Benito J. Título: Structure and Morphology of Composites Based on Polyvinylidene Fluoride Filled With BaTiO <sub>3</sub> Submicrometer Particles: Effect of Processing and Filler Content REVISTA/LIBRO: Polymer Composites VOLUMEN: 34 PÁGINAS, INICIAL: 2094 FINAL: 2104 FECHA: 2013 Índice de impacto: 1,231(2011) Posición que ocupa: 6/24 N° citas:

#### 3.2. Comunicaciones a congresos

1. Autores: D. Olmos, A. García-López, Javier González-Benito Título: Thermal Transitions of the Constituents in PS/BaTiO <sub>3</sub> Composites. Use of Fluorescence Spectroscopy to obtain Information at Nanoscale Tipo de participación: <b>Póster</b> Congreso: Third International Symposium Frontiers in Polymer Science. Entidad Organizadora: Elsevier Lugar de Celebración: Sitges, España Fecha: 21-23 Mayo (2013)
2. Autores: D. Olmos, Javier González-Benito Título: Effect of Silica Nanoparticles on Thermal Properties of Polysulfone Based Nanocomposites.



	<p>Analysis of the Morphological and Mechanical Factors Affecting Thermal Behavior of the Composites Tipo de participación: <b>Póster</b> Congreso: Third International Symposium Frontiers in Polymer Science. Entidad Organizadora: Elsevier Lugar de Celebración: Sitges, España Fecha: 21-23 Mayo (2013)</p>
3.	<p>Autores: E.A. Segura, D. Olmos, Javier González-Benito Título: Effect of Processing Conditions on the Structure and Morphology of Polylactic acid-Kaolin Composites Tipo de participación: <b>Póster</b> Congreso: Third International Symposium Frontiers in Polymer Science. Entidad Organizadora: Elsevier Lugar de Celebración: Sitges, España Fecha: 21-23 Mayo (2013)</p>
4.	<p>Autores: G. González-Gaitano, R. Serra-Gómez, Javier González-Benito Título: Bionanocomposites from Cyclodextrin-modified BaTiO<sub>3</sub> and Block Copolymers PEO and PPO Tipo de participación: <b>Póster</b> Congreso: Third International Symposium Frontiers in Polymer Science. Entidad Organizadora: Elsevier Lugar de Celebración: Sitges, España Fecha: 21-23 Mayo (2013)</p>
5.	<p>Autores: M. Redondo, F.A. Sánchez, D. Olmos, Javier González-Benito Título: <b>Near Infrared spectroscopy to study thermal transitions of PMMA and PMMA/SiO<sub>2</sub> nanocomposites</b> Tipo de participación: <b>Póster</b> Congreso: 19<sup>th</sup> European Symposium on Polymer Spectroscopy-ESOPS19. Entidad Organizadora: IUPAC-Academy of Sciences of the Czech Republic Lugar de Celebración: Praga, República Checa Fecha: 07-11 Julio (2013)</p>
6.	<p>Autores: D. Olmos, E.V. Martín, Javier González-Benito Título: <b>Understanding Thermal transitions in Polystyrene-Barium titanate nanocomposites using Fourier Transform Infrared Spectroscopy</b> Tipo de participación: <b>Presentación Oral</b> Congreso: 19<sup>th</sup> European Symposium on Polymer Spectroscopy-ESOPS19. Entidad Organizadora: IUPAC-Academy of Sciences of the Czech Republic Lugar de Celebración: Praga, República Checa Fecha: 07-11 Julio (2013)</p>
7.	<p>Autores: F.A. Sánchez, M. Redondo, Javier González-Benito Título: Effect of the Presence of BaTiO<sub>3</sub> Submicrometric Particles on the Morphology and Crystallization of Polyvinilidene Fluoride. Tipo de participación: <b>Póster</b> Congreso: Third International Symposium Frontiers in Polymer Science. Entidad Organizadora: Elsevier Lugar de Celebración: Sitges, España Fecha: 21-23 Mayo (2013)</p>
8.	<p>Autores: J.M. Martínez-Tarifa, M.E. Sepúlveda-García, R. Romani, G. González-Gaitano, Javier González-Benito Título: Uniformly Dispersed Submicrometric BaTiO<sub>3</sub> Particles in HDPE Based Composites Morphology, structure and dielectric properties Tipo de participación: <b>Póster</b> Congreso: 11th IEEE International Conference on Solid Dielectrics</p>



Universidad  
Carlos III de Madrid  
www.uc3m.es

Entidad Organizadora: Federazione Italiana di Elettrotecnica, Elettronica, Automazione, Informatica e Telecomunicazioni.

Lugar de Celebración: Bologna, Italia

Fecha: 30 Junio – 4 Julio (2013)