



Universidad  
Carlos III de Madrid  
www.uc3m.es

## ***TESIS DOCTORAL***

***Diseño y desarrollo de nanopartículas de alúmina con  
cadenas de polisulfona injertadas y su efecto  
compatibilizante en nanocomposites de polisulfona***

**Autor:**

***Amaia Llorente Muga***

**Directores:**

**Dra. Berna Serrano Prieto**

**Dr. Juan Baselga Llidó**

**CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA**

Leganés, Noviembre de 2016





Universidad  
Carlos III de Madrid  
www.uc3m.es

## TESIS DOCTORAL

***Diseño y desarrollo de nanopartículas de alúmina con cadenas de polisulfona injertadas y su efecto compatibilizante en nanocomposites de polisulfona***

***Autor: Amaia Llorente Muga***

**Director/es: Dra. Berna Serrano Prieto**

**Dr. Juan Baselga Llidó**

Firma del Tribunal Calificador:

Presidente:

Firma

Vocal:

Secretario:

Calificación:

Leganés, 4 de Noviembre de 2016



## RESUMEN

Este trabajo de investigación presenta la preparación y caracterización de nanocomposites poliméricos mediante la incorporación de nanopartículas funcionalizadas superficialmente para conseguir propiedades específicas. El comportamiento de los nanocomposites en aplicaciones concretas requiere propiedades interfaciales específicas. Las investigaciones realizadas hasta ahora revelan que las interfases partícula/matriz son de carácter débil, siendo fundamental conocer mejor el papel que juegan las interfases para poder desarrollar materiales con un buen comportamiento mecánico y resistencia al desgaste.

En este trabajo de tesis se han funcionalizado nanopartículas de alúmina con cadenas de polisulfona (PSU) mediante 1,3 cicloadición dipolar entre los grupos vinilo introducidos en la superficie de las nanopartículas y los grupos azida introducidos en los extremos de cadenas de PSU de dos pesos moleculares y han sido añadidas al 2, 5 y 10% en peso de nanopartículas en una matriz de PSU mediante los procesos de extrusión e inyección.

La efectividad del injerto de cadenas de PSU en las nanopartículas en la dispersabilidad de las mismas en la matriz ha sido analizada en función de los diferentes parámetros que gobiernan la mojabilidad entre las cadenas injertadas y las cadenas de la matriz: Densidad de injerto ( $\sigma$ ), Peso molecular de las cadenas injertadas ( $N$ ) a un Peso molecular de la matriz ( $P$ ) constante.

Se han preparado además nanocomposites mediante una técnica de mezclado denominada *Jet Milling* que se presenta como una posible alternativa al proceso de mezclado en fundido. Esta técnica utiliza una alta energía para realizar la mezcla polímero/nanorrelleno. Tiene la ventaja que se realiza a temperatura ambiente lo que elimina cualquier problema de degradación. Además no requiere ninguna modificación química, haciéndolo adecuado para protocolos biocompatibles en aplicaciones biomédicas. Mediante esta técnica se prepararon nanocomposites nuevamente al 2, 5 y 10% en peso de nanopartículas sin funcionalizar.

Los nanocomposites preparados por ambas técnicas de mezclado han sido caracterizados por diversas técnicas confirmando la efectividad que presenta la funcionalización de las nanopartículas.

Presentamos por tanto, un trabajo novedoso en el que se pretende aumentar la adhesión interfacial entre polímero y nanopartícula, modificando la superficie de la alúmina con cadenas de la misma naturaleza que la matriz empleada, diseñando una estrategia viable para injertar covalentemente la cadena de polisulfona a la superficie de la nanopartícula. Además se analiza la viabilidad de una nueva técnica de mezclado en estado sólido como alternativa a la técnica de extrusión comúnmente empleada.



## AGRADECIMIENTOS

*En primer lugar, quisiera agradecer a mis directores de tesis, Juan Baselga y Berna Serrano por todas las enseñanzas que me proporcionaron a nivel académico durante estos años de tesis doctoral. Agradezco a la Universidad Carlos III de Madrid, en especial a todas las personas del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales por haber formado un entorno agradable durante la realización de este trabajo de investigación. Me gustaría agradecer especialmente a Berna Serrano por haberse mantenido a mi lado y haber luchado conmigo cuando todo parecía perdido.*

*Agradezco de todo corazón a mis padres, por su paciencia y apoyo incondicional durante estos años. A pesar de la distancia, misteriosamente siempre sabíais cuando las cosas no iban bien y conseguíais que recuperara el ánimo con largas llamadas telefónicas. Gracias a vosotros cumpla mi sueño. Esta es una victoria de los tres y no hay palabras para agradecer todo lo que hacéis por mí y lo orgullosa que estoy de vosotros. Vuestro ejemplo me ha hecho una luchadora y por fin puedo decir....loru dugu!!!!*

*Gracias Carolina por estar ahí. El día que te conocí no sabía que te convertirías en alguien tan importante en mi vida. Llegaste a conocerme tan bien que sabías todo lo que pasaba por mi cabeza, y eras capaz de adelantarte y darme los consejos perfectos para que no me hundiera. Te admiro y sé que conseguirás todo lo que te propongas porque eres una luchadora. Artemia y Claire, mis grandes amigas. Sólo nosotras sabemos lo que ha sido nuestra etapa en la Universidad. Unirnos ante el drama derivó en una fuerte amistad. Gracias Claire por tus valiosos consejos y por hacerme reír con tu extraño sentido del humor. Gracias Artemia por tu locura y optimismo ante la vida. Bea y Alicia gracias por estar ahí y acogerme en vuestras casas, echaré de menos el “comando rastro” y la thermomix. Bea algún día encontraremos un menú que podamos compartir. No puedo olvidarme de todas las personas que he ido conociendo a lo largo de estos años: Elena y sus sabios consejos, Nerea y sus ácidos comentarios, Paula y Raquel siempre optimistas, Mariola y Mariu siempre encantadoras y gracias a todos los compañeros del máster, demasiados para nombrar, pero cada uno de vosotros me habéis aportado algo nuevo. No puedo olvidarme de los compañeros de despacho: María y nuestro “duo cómico-triste”, Edwin y tus divertidas historias, Janire siempre ahí para escuchar (gracias por alimentarme en USA), Marta por preguntarme cada día cómo me iba y debatir la paradoja de Fermi entre otros temas, Andrés por tu ayuda con el ordenador y compartir tus dulces jerezanos, Yahya por confiar en mí más de lo que hago yo, Guille por tus locuras y Lidia por hacerme reír...o enfadar. A Juan Carlos Nieto porque quizás no teníamos guantes en el laboratorio pero tus ideas me han salvado en muchos momentos de bloqueo en el laboratorio. Gracias Ignacio y Susana por hacerme las horas en Euroortodoncia más amenas y recibirme siempre con una sonrisa. No puedo olvidarme de Ana Pascual y sus GPC. Nos conocimos el primer día de carrera hace muchos años ya, y desde entonces hemos vivido grandes historias y no hemos parado de reír juntas. Y gracias Javi por soportarme, cuidarme y preparar ricos platos.*

*Igualmente, me gustaría expresar mi agradecimiento a quienes me abrieron las puertas de sus laboratorios y me permitieron realizar estancias en sus centros de investigación, a los doctores Costas Galiotis y Dimitri Tassis y en especial a la doctora Amaia Soto por ayudarme en el laboratorio y sobre todo por preocuparse por mí y abrirme las puertas de su casa. También agradecer a los doctores Linda Schadler, Rabmi Ozisik y Gabriel Gedler por permitirme conocer Estados Unidos y vivir una gran experiencia.*

*Laburtuz, eskerrik asko denoi!*



*- Esteban Gaviota, tienes la libertad de ser tú mismo, tu verdadero ser,  
aquí y ahora, y no hay nada que te lo pueda impedir.*

*Es la Ley de la Gran Gaviota, la Ley que Es.*

*-¿Estás diciendo que puedo volar?*

*-Digo que eres libre.*

*(Richard Bach)*



---

# Índice

---



## **1. CAPÍTULO 1: Introducción y Objetivos**

1.1 <u>Matriz de polisulfona</u> .....	3
1.2 <u>Nanopartículas de alúmina</u> .....	4
1.3 <u>Tratamientos superficiales</u> .....	4
1.3.1 <u>Tratamientos químicos</u> .....	5
1.4 <u>Motivación y objetivos</u> .....	11
1.5 <u>Bibliografía</u> .....	14

## **2. CAPÍTULO 2: Materiales, Instrumentación y Métodos**

2.1 <u>Materiales</u> .....	23
2.1.1. <u>Nanopartículas de Alúmina</u> .....	23
2.1.2. <u>Tratamiento superficial</u> .....	23
2.1.3. <u>Polisulfona</u> .....	24
2.2 <u>Instrumentación y métodos operativos</u> .....	25
2.2.1. <u>Caracterización de las nanopartículas</u> .....	25
i. <u>Medida de área específica, BET</u> .....	25
ii. <u>Medida de densidad, Picnómetro de Helio</u> .....	25
iii. <u>Dispersión dinámica de luz, DLS</u> .....	25
iv. <u>Difracción de Rayos X, DRX</u> .....	26
2.2.2. <u>Caracterización de polisulfona (PSU)</u> .....	27
i. <u>Análisis termogravimétrico, TGA</u> .....	27
ii. <u>Calorimetría diferencial de barrido, DSC</u> .....	27
iii. <u>Espectroscopía Infrarroja y Raman</u> .....	28
o <u>Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, FTIR</u> .....	28
o <u>Espectroscopía infrarroja por Raman, FT-Raman</u> .....	28
o <u>Espectroscopía infrarroja por Reflexión Total Atenuada, ATR</u> .....	28

iv.	Espectroscopía de Fotoemisión de Rayos X, XPS .....	29
v.	Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear, RMN- <sup>1</sup> H .....	29
vi.	Cromatografía de Permeación en Gel, GPC (o SEC) .....	29
2.3	<u>Fabricación de nanocomposites</u> .....	30
	Nanocomposites mezclados por extrusión-inyección .....	30
	Nanocomposites mezclados por la técnica <i>Jet Milling</i> -inyección .....	31
2.4	<u>Evaluación mecánica de los nanocomposites</u> .....	36
i.	Ensayo de Tracción .....	36
ii.	Nanoindentación .....	37
iii.	Dureza Shore .....	39
iv.	Desgaste (PIN ON DISK) .....	39
2.5	<u>Técnicas Microscópicas</u> .....	40
o	Microscopía Electrónica de Barrido, SEM .....	40
o	Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo, FE-SEM .....	40
o	Microscopía de Transmisión Electrónica, TEM .....	40
o	Microscopía Confocal de barrido por láser, LSCM .....	41
2.6	<u>Bibliografía</u> .....	42

### **3. CAPÍTULO 3: Funcionalización de nanopartículas de alúmina**

3.1	<u>Nanopartículas de alúmina</u> .....	45
3.1.1	Elección de las nanopartículas de alúmina .....	45
3.1.2	Caracterización de las nanopartículas de $\gamma$ -alúmina .....	47
i.	Espectroscopía infrarroja en el rango medio, m-FTIR .....	47
ii.	Difracción de Rayos X, DRX .....	48
iii.	Medida de densidad .....	50
iv.	Microscopía Electrónica de Barrido, SEM .....	50

v.	Tamaño de partícula por Microscopía de Transmisión Electrónica, TEM .....	51
vi.	Análisis termogravimétrico, TGA .....	51
3.1.3	Estabilidad de las suspensiones .....	52
1.	Dispersión de las nanopartículas en NMP y en Tolueno .....	54
3.2	<u>Funcionalización de las nanopartículas de <math>\gamma</math>-alúmina</u> .....	56
3.2.1.	Trimetoxivinilsilano (VTMS) .....	56
i.	Espectroscopía infrarroja en el rango medio, m-FTIR .....	57
ii.	Espectroscopía infrarroja por Reflexión Total Atenuada, ATR .....	59
iii.	Espectroscopía infrarroja por Raman, FT-Raman .....	59
iv.	Espectroscopía de Fotoemisión de Rayos X, XPS .....	60
v.	Microscopía de Transmisión Electrónica, TEM .....	62
vi.	Análisis termogravimétrico, TGA .....	63
3.2.2.	4,4'- Diisocianato de difenilmetano (MDI) .....	64
i.	Espectroscopía infrarroja en el rango medio, m-FTIR .....	66
ii.	Espectroscopía infrarroja por Reflexión Total Atenuada, ATR. ....	67
iii.	Espectroscopía infrarroja por Raman, FT-Raman .....	67
iv.	Microscopía de Transmisión Electrónica, TEM .....	68
v.	Análisis termogravimétrico, TGA .....	69
3.3	<u>Bibliografía</u> .....	71

#### **4. CAPÍTULO 4: Injerto de cadenas de PSU en nanopartículas funcionalizadas**

4.1	<u>Injerto de cadenas de polisulfona vía MDI</u> .....	75
i.	Espectroscopía infrarroja en el rango medio, m-FTIR .....	76
ii.	Espectroscopía infrarroja por Reflexión Total Atenuada, ATR .....	77
iii.	Espectroscopía infrarroja por Raman, FT-Raman .....	78
iv.	Análisis termogravimétrico, TGA .....	79

v.	Estabilidad en Dimetilacetamida .....	79
vi.	Microscopía de Transmisión Electrónica, TEM .....	80
4.2	<u>Síntesis y caracterización de polisulfona de bajo peso molecular</u> .....	81
4.2.1	Síntesis de PSU 2.4k .....	81
4.2.1.1	Determinación del peso molecular .....	82
i.	Cromatografía de Permeación de Gel, GPC .....	82
ii.	Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear, RMN- <sup>1</sup> H .....	83
4.2.2	Caracterización de PSU 16k y PSU 2.4k .....	84
4.3	<u>Azidación de polisulfona</u> .....	87
4.3.1.	Cloración de las cadenas de PSU .....	88
4.3.2.	Azidación de las cadenas de PSU .....	89
i.	Espectroscopía infrarroja en el rango medio, m-FTIR .....	90
ii.	Espectroscopía infrarroja por Reflexión Total Atenuada, ATR .....	91
iii.	Análisis termogravimétrico, TGA .....	92
4.4	<u>Injerto de cadenas de polisulfona en las nanopartículas</u> .....	93
4.4.1.	Reacción azida-doble enlace .....	93
4.4.2.	Injerto de PSU-N <sub>3</sub> en nanopartículas funcionalizadas con VTMS .....	94
i.	Espectroscopía infrarroja en el rango medio, m-FTIR .....	95
ii.	Espectroscopía infrarroja por Reflexión Total Atenuada, ATR .....	97
iii.	Espectroscopía infrarroja por Raman, FT-Raman .....	98
iv.	Espectroscopía de Fotoemisión de Rayos X, XPS .....	99
v.	Análisis termogravimétrico, TGA .....	101
vi.	Estabilidad en Acetona .....	102
vii.	Dispersión dinámica de luz, DLS .....	103
viii.	Microscopía de Transmisión Electrónica, TEM .....	105
4.5	<u>Comportamiento de las cadenas de PSU injertadas en <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u> .....	107

4.6 <u>Bibliografía</u> .....	112
-------------------------------	-----

## **5. CAPÍTULO 5: Nanocomposites preparados por extrusión/inyección**

5.1 <u>Propiedades térmicas</u> .....	118
5.1.1 Calorimetría diferencial de barrido, DSC .....	118
5.1.2 Termogravimetría, TGA .....	121
5.2 <u>Morfología de los nanocomposites</u> .....	124
a.1) Microscopía Electrónica de Barrido, SEM .....	124
a.2) Microscopía Confocal de barrido por láser, LSCM .....	126
a.3) Microscopía de FESEM .....	129
a.4) Microscopía de Transmisión Electrónica, TEM .....	129
5.3 <u>Propiedades mecánicas (Tracción)</u> .....	133
5.3.1 Cálculo teórico del módulo de elasticidad .....	139
5.4 <u>Nanoindentación</u> .....	141
5.5 <u>Dureza Shore</u> .....	150
5.6 <u>Ensayo de Desgaste (PIN ON DISK)</u> .....	152
5.7 <u>Bibliografía</u> .....	160

## **6. CAPÍTULO 6: Nanocomposites preparados por *Jet Milling*/inyección**

6.1 <u>Propiedades térmicas</u> .....	167
6.1.1. Calorimetría diferencial de barrido, DSC .....	167
6.1.2. Termogravimetría, TGA .....	170
6.2 <u>Morfología de los nanocomposites</u> .....	171
a) Estado de dispersión tras el proceso de mezclado por <i>Jet Milling</i> de las nanopartículas y matriz en estado polvo mediante microscopía de FESEM .....	171

b) Estado de dispersión de los nanocomposites inyectados mediante microscopía de FESEM. y LSCM .....	172
6.3 <u>Propiedades mecánicas (Tracción)</u> .....	174
6.4 <u>Dureza Shore</u> .....	176
6.5 <u>Bibliografía</u> .....	179
<b><u>CONCLUSIONES</u></b> .....	183

---

# Capítulo 1: Introducción y Objetivos

---



Un nanocomposite de matriz polimérica, se puede definir como un material híbrido<sup>1,2</sup> compuesto por dos o más fases, donde una de ellas tiene una, dos o tres dimensiones de menos de 100 nanómetros. Los nanocomposites de matrices poliméricas están en auge actualmente por las buenas propiedades derivadas de la combinación de las distintas fases que conforman estos sistemas<sup>3</sup>. Las propiedades barrera, resistencia al fuego, conductividad eléctrica e importantes incrementos en la respuesta mecánica del material nanocompuesto son algunas propiedades que pueden ser mejoradas con estos sistemas<sup>4-6</sup>. Estos componentes nanométricos pueden tener distintas geometrías y naturaleza, mostrando estructuras en tres dimensiones que se refieren generalmente a nanopartículas como las zeolitas, estructuras formadas por capas sucesivas de dos dimensiones como las nanoarcillas e incluso estructuras de una dimensión que incluye esencialmente nanofibras (de carbono, vidrio u orgánica) y nanotubos de carbono<sup>7,8</sup> de pared simple o múltiple. La gran ventaja que se encuentra con estos materiales de tamaño nanométrico es su mayor área superficial en relación con volúmenes similares de materiales a mayor escala, lo que significa que tienen mayor superficie disponible para interactuar con los materiales que les rodean, siempre y cuando no formen agregados. Sin embargo, suelen mostrar una mala interacción con la matriz polimérica, debido a su diferente naturaleza<sup>9</sup>. Una de las estrategias más empleadas es modificar su superficie con el fin de mejorar las interacciones matriz/nanorrelleno y por tanto su dispersión. Este trabajo de tesis doctoral se ha centrado en aplicar esta estrategia a nanocomposites de polisulfona/alúmina, funcionalizando la superficie de la nanopartícula.

## 1.1 MATRIZ DE POLISULFONA

En este trabajo se ha seleccionado polisulfona (PSU) como matriz polimérica, porque es un polímero de altas prestaciones con excepcionales propiedades<sup>10,11</sup> térmicas y mecánicas usado en diferentes campos de aplicación tan diversos como la automoción, ingeniería eléctrica, mecánica, filtración de agua, etc. Hasta la fecha, a tenor de las excelentes propiedades que muestra la PSU, su aplicación mayoritaria ha sido en el campo de las membranas<sup>12-16</sup>, donde ya se ha demostrado las bondades de añadir nanorrefuerzos en la matriz<sup>17-19</sup>. Actualmente, debido a que cubre importantes requerimientos de biocompatibilidad, transparencia, elevada resistencia química y dureza, se busca poder ampliar su uso en aplicaciones tales como la Bioingeniería<sup>20</sup>, lo que exigirá una mejora de sus propiedades y comportamiento mecánico en servicio: resistencia a tracción y rotura, rigidez e incluso resistencia al desgaste. Una de las estrategias seguidas para mejorar la respuesta de este material es la adición de diferentes tipos de rellenos (o nanorrellenos)<sup>21</sup>. Sin embargo, nanopartículas duras, como alúmina y sílice, tienen una elevada tendencia a la formación de aglomerados, lo que puede derivar en un empeoramiento de las propiedades finales del nanocomposite. Para poder controlar la dispersión de estas nanopartículas, éstas son generalmente modificadas con moléculas pequeñas o con cadenas largas de polímero<sup>22-24</sup>. Con esto, se consigue desarrollar un sistema que presentará una interfase matriz/nanopartícula fuerte que favorecerá unas buenas propiedades finales.

## 1.2 NANOPARTÍCULAS DE ALÚMINA

Se ha optado por las nanopartículas de alúmina porque es un óxido cerámico biocompatible de alta dureza, elevada área específica y la química de su superficie ha sido ampliamente estudiada. Además es un tipo de nanorrefuerzo comúnmente empleado debido a que es un material barato y a sus muy buenas propiedades térmicas y mecánicas, influyendo muy positivamente en las propiedades finales de los nanocomposites<sup>25-27</sup>. Al mismo tiempo, la superficie de la alúmina puede ser fácilmente modificada, y *a priori* fácilmente hacerla compatible con la matriz de polisulfona permitiendo fabricar dispositivos biomédicos que se encuentran sometidos a un desgaste continuo y que requieran de una mayor resistencia mecánica. Se pueden encontrar numerosos estudios que demuestran la mejora de propiedades mecánicas, resistencia al desgaste, estabilidad térmica, aislamiento eléctrico y conductividad térmica incorporando nanopartículas de alúmina en diferentes matrices poliméricas como por ejemplo PTFE, PMMA, PC, PP, HDPE y resinas epoxi<sup>28-35</sup>.

Sin embargo, para llegar a mejorar las propiedades finales del nanocomposite, es crítico obtener una óptima dispersión de las nanopartículas en la matriz. Llegar a conseguir este propósito es un proceso complicado debido a la fuerte incompatibilidad entálpica partícula/matriz y a la tendencia de las partículas a formar agregados debido a las fuerzas de VdW.<sup>36,37</sup> Las propiedades finales de los nanocomposites dependen no sólo de las propiedades de los materiales de partida (matriz y nanorrelleno), sino que también dependen de las características interfaciales matriz/nanorrelleno (interacción entre ambos) y del grado de dispersión de la fase nanométrica en la matriz<sup>38,39</sup>. Poder controlar ambos factores, dispersabilidad y adhesión interfacial, será determinante a la hora de conseguir un nanocomposite con las propiedades deseadas. Por estos motivos será primordial el modo de preparación de los nanocomposites, es decir, el modo de dispersión y cómo conseguir que las naturalezas de la matriz y del nanorrefuerzo sean similares para compatibilizar ambas fases, ya que la interfase matriz/nanorrefuerzo juega un papel importante en las propiedades finales del material compuesto. Como se ha comentado previamente, una vía para controlar ambas dificultades es a través de la modificación superficial del nanorrefuerzo, y así con esta modificación se puede diseñar la interfase más adecuada y a la vez controlar la dispersión y estabilidad de las nanopartículas dentro de la matriz polimérica<sup>40-43</sup>.

## 1.3 TRATAMIENTOS SUPERFICIALES

El primer paso antes de realizar una modificación superficial es conocer la naturaleza del nanorrefuerzo, es decir, su química superficial, ya que se considera determinante a la hora de elegir el tratamiento superficial más adecuado. Es necesario conocer qué sitios reactivos presenta, su naturaleza, y su accesibilidad para poder establecer el tratamiento más adecuado a nuestro sistema. Estas características dependerán de su proceso de síntesis y de la naturaleza del mismo, y por supuesto de su geometría, tamaño y distribución dentro de la

matriz<sup>44,45</sup>. Un elemento clave para optimizar las propiedades de los nanocomposites de matriz polimérica para aplicaciones de ingeniería es el tratamiento o modificación superficial del nanorrelleno que se ha utilizado, ya sea para introducir funcionalidades adicionales o para disminuir la atracción entálpica entre las nanopartículas. Los tratamientos superficiales pueden ser relativamente simples, como el injerto de un solo tipo de moléculas de bajo peso molecular que mejora la compatibilidad entre el relleno y la matriz, o también puede tener una alta complejidad que incluye poblaciones bimodales (o multimodales) de moléculas o macromoléculas que permiten el control relativamente independiente de interacciones entálpicas y entrópicas entre el nanorrelleno y la matriz, pudiéndose introducir a la vez una funcionalidad adicional. A menudo la interfase entre la nanopartícula y la matriz polimérica es crítica para aumentar las propiedades deseadas del material final.

### 1.3.1 Tratamientos Químicos

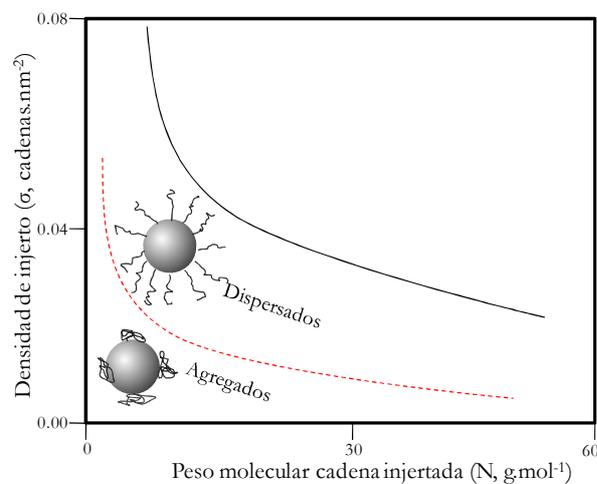
La modificación química es la más utilizada para compatibilizar y dispersar nanopartículas de naturaleza inorgánica, como alúmina o sílice dentro de una matriz polimérica. En este tipo de tratamientos se crean uniones covalentes (más común) o iónicas entre las nanopartículas y las moléculas modificadoras, y suelen introducirse como una etapa previa durante el proceso de fabricación del nanocomposite. Estas moléculas modificadoras pueden ser agentes de acoplamiento, con interacciones preferenciales a las fases, aumentando la adhesión interfacial. Uno de los agentes de acoplamiento más ampliamente utilizado en nanopartículas inorgánicas son los organosilanos, que fueron empleados originalmente sobre fibras de vidrio para la fabricación de materiales compuestos de matriz polimérica. Hoy en día siguen siendo muy empleados como tratamientos superficiales de las nanopartículas<sup>46</sup> seguidos en menor medida por organotioles. Se pueden encontrar diferentes trabajos en los que estos agentes de acoplamiento son empleados para compatibilizar y estabilizar los nanorrellenos en la matriz polimérica consiguiendo mejorar las propiedades finales del material<sup>47-51</sup>.

Entre las estrategias disponibles para la modificación superficial de la nanopartícula, el injerto covalente de cadenas poliméricas, utilizando los dos métodos fundamentales según el tipo de polímero: *grafting to* y *grafting from* es la que presenta mayor ventaja, en cuanto a versatilidad y resultados. El injerto de cadenas de polímero en la superficie de la nanopartícula es un método utilizado en el diseño de materiales poliméricos con nanopartículas inorgánicas para ajustar las interacciones termodinámicas entre nanorrelleno y la matriz compatibilizando ambas fases. El potencial y la versatilidad que ofrece esta metodología son enormes ofreciendo a la ingeniería de materiales la posibilidad de crear nuevos materiales con un amplio rango de aplicaciones en el campo de la electrónica, biomedicina, biología...etc. Aunque presenta una evidente limitación, y es que no todos los polímeros pueden injertarse por ambos métodos, e incluso algunos por ninguno. La diferencia entre ambos métodos radica en que en el proceso de *grafting from* se injerta covalentemente un iniciador por medio de un agente de acoplamiento en la superficie de las nanopartículas, para posteriormente iniciar la polimerización sobre la superficie de las mismas mediante técnicas de polimerización radical controlada como polimerización

radicálica por transferencia de átomos (*ATRP* por sus siglas en inglés) o transferencia por adición-fragmentación reversible (*RAFT*). Sin embargo, en el método de *grafting to* se injertan directamente las cadenas de polímero, las cuales tienen algún grupo reactivo susceptible de poder reaccionar con el agente de acoplamiento ya presente en la superficie de las nanopartículas. Ambas técnicas permiten modificar la naturaleza de la nanopartícula y mejorar su dispersabilidad. Existen muchos ejemplos en la literatura donde se ha demostrado la viabilidad de este procedimiento, por ejemplo Quin<sup>52</sup> funcionalizó nanotubos de carbono con cadenas de poliestireno utilizando ambos métodos, *grafting from* y *grafting to*, consiguiendo la solubilidad en disolventes orgánicos de los nanotubos funcionalizados. A pesar de que se pueden obtener mejoras por ambos métodos, la densidad de injerto alcanzada por la vía *grafting from* es superior a la densidad obtenida por *grafting to* tal y como demuestran diferentes estudios comparativos<sup>53-55</sup>. Este hecho es lógico debido a que el injerto de cadenas de polímero de alto peso molecular, se encuentra impedido por el efecto estérico de las cadenas ya ancladas impidiendo el acercamiento de nuevas cadenas. En cambio durante el proceso de *grafting from* los monómeros tienen menor dificultad para acceder a la superficie de las nanopartículas favoreciendo superiores densidades de injerto. Esto no quiere decir que el proceso de *grafting to* sea un método menos interesante y que se deba descartar, ya que en ocasiones lo que se busca es impedir las fuerzas de atracción entre nanorrefuerzos sin necesidad de llegar a elevadas densidades de injerto. Además, permite controlar la longitud de cadena injertada y conocer la naturaleza exacta de la misma<sup>56</sup>. Se han publicado numerosos trabajos<sup>46,57-64</sup> en los que se confirma que los nanocomposites desarrollados muestran interesantes resultados tras emplear la técnica de *grafting to* como vía de injerto a pesar de obtener densidades de injerto bajas-moderadas aunque siempre dentro del rango reportado por Yamamoto<sup>65</sup> para este tipo de injerto de 0.001-0.05 cadenas.nm<sup>-2</sup>. Por tanto, aunque mediante el método de *grafting to* se consiguen densidades de injerto moderadas ya que como se ha explicado previamente, las cadenas de polímero deben difundir a través de otras cadenas ya injertadas para poder acceder a los grupos reactivos que se disponen en la superficie del sólido. Esta dificultad de difusión irá incrementándose a medida que aumenta el espesor de la capa formada por las cadenas ya injertadas, por este motivo se obtiene una densidad y un espesor de capa polimérica moderada. Pero tal y como se acaba de demostrar con las referencias descritas, incluso con estas densidades moderadas se puede modificar la naturaleza de las nanopartículas a través de un método de injerto rápido y generalmente más sencillo que el otro método denominado *grafting from*.

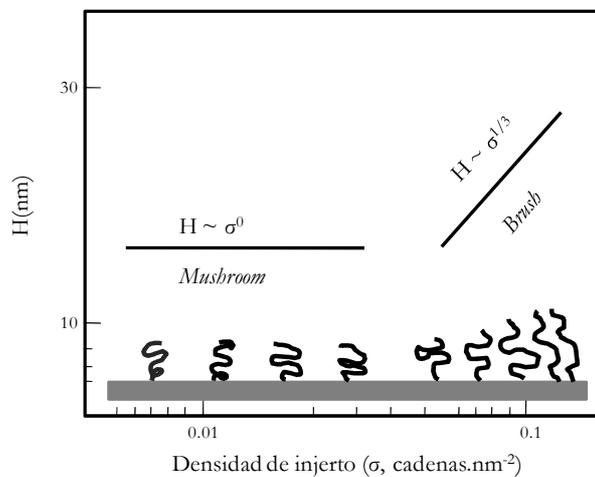
Una vía destacable para el injerto de cadenas en diferentes superficies son las llamadas reacciones click (*click chemistry*). Las reacciones click agrupan una serie de reacciones covalentes con elevados rendimientos y que pueden ser realizadas bajo condiciones suaves, lo que genera que esta vía resulte atractiva como método de injerto de cadenas de polímero. Una de las reacciones más estudiadas en este grupo es la 1,3-cicloadición dipolar entre un grupo azida y un grupo alquino que deriva en la formación de un grupo triazol<sup>66</sup>. Se pueden encontrar trabajos que demuestran la efectividad de esta vía en el injerto de cadenas de polímero en diferentes superficies como magnetita<sup>67</sup>, sílice<sup>68,69</sup> o dióxido de titanio<sup>70</sup>.

En resumen, estas modificaciones pueden derivar en una mejora en la dispersabilidad de los nanorrefuerzos e incluso incrementar la termoestabilidad o la resistencia a la abrasión de la matriz polimérica. Además de permitir generar puntos reactivos en la superficie del sustrato que podrán ser utilizados como puntos de injerto de diferentes polímeros. Pero es necesario entender el mecanismo de mejora que introducen las nanopartículas con cadenas injertadas en una matriz polimérica. Es indispensable conocer la conformación que adquieren las cadenas injertadas en función de la densidad de injerto y del tamaño de la cadena, y cómo afectará a las propiedades del sistema compuesto final. Akcora<sup>71</sup> realizó un estudio muy interesante para un sistema poliestireno/sílice mediante simulación calculando cómo se dispondrán las nanopartículas en la matriz en función de los tres parámetros que gobiernan la dispersabilidad de las nanopartículas y su estabilidad en una matriz de polímero, que son: la densidad de injerto ( $\sigma$ ), longitud de las cadenas injertadas ( $N$ ) y la longitud de cadena ( $P$ ) de la matriz. Tao<sup>72</sup> prepara un sistema epoxi/TiO<sub>2</sub> donde las nanopartículas son modificadas con poli(glicidilmetacrilato) (PGMA), explicando cómo afectará a la dispersión y adhesión interfacial el tipo de conformación que adopta la cadena injertada sobre la superficie de la nanopartícula, en función de  $\sigma$  y  $N$ , cuando están dentro de la matriz de polímero. Determina que por debajo de una densidad crítica las cadenas forman una estructura ovillada denominada régimen “champiñón” o *mushroom* por su conformación plegada sobre la superficie del sustrato, la cual no favorecerá la plena dispersión de las nanopartículas, porque no se consigue obtener un recubrimiento completo de éstas, sin embargo, por encima de esta densidad crítica, las cadenas se encuentran en una conformación estirada, denominada régimen “cepillo” o *brush*, aumentando la adhesión interfacial. A continuación se muestra una imagen adaptada de este trabajo, *Figura 1. 1*, donde se analiza cómo influye la densidad de injerto y tamaño de la cadena injertada en el tipo de conformación que puede adoptar la cadena en un medio fluido, y como consecuencia la formación de agregados o no. En la gráfica se muestra un diagrama experimental de dispersión para nanopartículas de TiO<sub>2</sub> con cadenas de PGMA injertadas. La línea sólida representa la densidad máxima alcanzada y la línea punteada describe la transición de *brush* a *mushroom*.



*Figura 1. 1 Efecto de la densidad de injerto y peso molecular del injerto sobre el estado de agregación en una matriz polimérica, extraída del estudio de Tao<sup>72</sup>*

Wu<sup>73</sup> por otro lado realiza un estudio similar analizando el efecto derivado de la densidad de injerto de cadenas de poliacrilamida (PAAm) sobre un sustrato plano de sílice, cuyos resultados se resumen perfectamente en la siguiente gráfica extraída de este trabajo. En la *Figura 1. 2* se muestra como a bajas densidades de injerto la cadena adquiere una conformación ovillada, pero al incrementar la densidad injertada es capaz de empezar a estirarse, aumentando el valor de la longitud ( $H$ ,  $nm$ ) en unidades nanométricas hasta superar la zona de la transición alcanzando finalmente la conformación que previamente hemos denominado como *brush*. En este trabajo se ha estimado la relación entre  $H$  y  $\sigma$ , indicando que a bajas densidades,  $H$  es independiente del valor de  $\sigma$ , pero una vez superada la densidad de injerto crítica, la altura escala con la densidad como:  $H \sim \sigma^{1/3}$ .

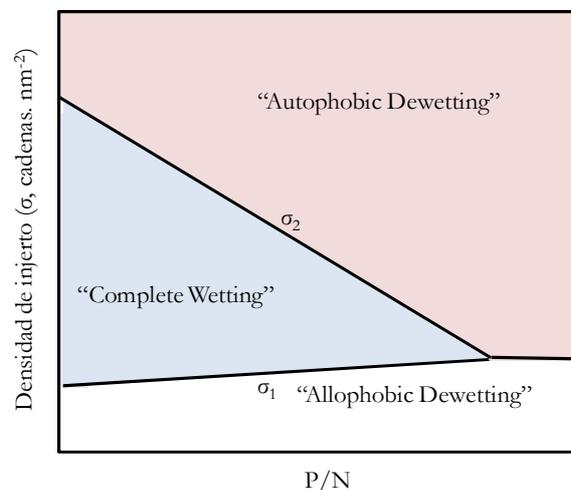


*Figura 1. 2 Conformación adquirida por la cadena injertada en una superficie plana en función de la densidad de injerto, extraída del trabajo de Wu<sup>73</sup>*

Se ha incluido esta representación porque muestra de manera muy concisa los conceptos que tratamos de explicar y que tan determinantes son en las propiedades finales del material. Es importante conocer el espesor del recubrimiento orgánico que forman las cadenas injertadas, el cual debe ser el adecuado para que las cadenas de la matriz puedan penetrar en el *brush*, es decir “mojar” a las cadenas injertada, y así ambas cadenas puedan interactuar formando enmarañamientos efectivos y aumentando por tanto la adhesión interfacial, que puede traducirse en una mejora de las propiedades del material.

Schadler y colaboradores introdujeron cadenas de polímero con dos pesos moleculares diferentes<sup>74,75</sup> (injerto bimodal), obteniendo estados de dispersión superiores a los obtenidos con injertos de un único tipo de cadenas con la misma longitud. La combinación de cadenas cortas y largas (sistemas bimodales) favorece la obtención de dispersiones más óptimas porque las cadenas cortas actúan como protectoras de las interacciones de Van der Waals entre los núcleos de las nanopartículas inorgánicas, y las cadenas de mayor longitud, también con menor densidad de injerto, son las responsables de los enmarañamientos con cadenas

libres de la matriz de polímero. Podemos encontrar otros autores con estudios muy interesantes que describen claramente el comportamiento de las cadenas injertadas en función de la densidad de injerto<sup>76</sup>, y cómo este factor junto con otros, como: la naturaleza de la nanopartícula (metálico, semiconductor, magnético, amorfo,...), forma (esferas, discos, fibras,...), naturaleza de la unión del injerto (covalente o iónica) y composición (homopolímero, oligómero, copolímero,...) y tamaño que ocupa el recubrimiento orgánico, podrán ser manipulados por nosotros con la intención de poder controlar las propiedades finales del material compuesto. Sunday<sup>77</sup> estableció un importante diagrama de la estabilidad de las nanopartículas en función de la densidad de injerto para nanopartículas injertadas con cadenas de polímeros en una matriz del mismo polímero, *Figura 1. 3*. Este diagrama define tres regiones en función de los parámetros  $\sigma$ ,  $P$  y  $N$ , “completa mojabilidad” y “no-mojabilidad” (*complete Wetting* y *allophobic* o *autophobic dewetting*), entre las cadenas injertadas y las cadenas libres de la matriz. Este diagrama muestra que densidades de injerto excesivas o muy bajas deriva en la formación de agregados, y no depende de la relación del peso molecular de la matriz y peso molecular del injerto ( $P/N$ ). Sin embargo, se describe una región de “completa mojabilidad” entre dos valores límite  $\sigma_1$  y  $\sigma_2$ , siendo mayor para valores bajos de  $P/N$ . Este diagrama será utilizado y explicado en el capítulo cinco, donde se analizan las dispersiones obtenidas tras el proceso de funcionalización de las nanopartículas con cadenas de PSU, la cual ha derivado en una importante disminución del tamaño de los agregados.



*Figura 1. 3 Ilustración del diagrama de fases para la estabilidad de las nanopartículas en función de la densidad de injerto ( $\sigma$ ) y la relación de peso molecular de la matriz y el peso molecular de las cadenas injertadas ( $P/N$ ), Sunday<sup>77</sup>*

Es importante destacar que el procedimiento de fabricación del nanocomposite afecta a las propiedades finales del material, ya que durante este proceso se va a definir el estado de dispersión del nanorrelleno y junto con la naturaleza de la interacción nanopartícula-matriz polimérica se fijará la estructura espacial de la interfase y sus propiedades. La obtención de

un estado de dispersión homogéneo y estable es un reto y a pesar de poder trabajar con la nanopartícula que ha sido modificada previamente, cuando éstos se encuentran inicialmente dispersos, ya sea en forma de polvo sin aglomerados o en forma de suspensión coloidal, al ser mezclados con la matriz polimérica, si no se realiza de forma adecuada puede derivar en la formación de agregados<sup>78-80</sup>. Generalmente la clasificación que se establece para la obtención de estos materiales se divide en: polimerización *in Situ*<sup>81,82</sup>, intercalación en fundido<sup>83-85</sup> y mezclado en disolución<sup>86,87</sup>. Sin embargo, consideramos más adecuado organizar los diferentes métodos de mezclado como: dispersión mecánica<sup>88,89</sup>, dispersión en fundido<sup>90,91</sup> y dispersión en solución<sup>92,93</sup>. Dando especial importancia a la dispersión mecánica ya que en este grupo se pueden incluir las técnicas que introducen fenómenos de alta cizalla, es decir, elevada energía capaz de eliminar interacciones de VdW y por tanto romper agregados, destacando técnicas como la sonicación, calandra, y molienda. Dentro de la técnica de molienda hay que destacar de manera especial la técnica de *Jet Milling* que ha sido empleada en este trabajo para la preparación de nanocomposites. Este método de dispersión será explicado detalladamente en el capítulo de técnicas empleadas para la preparación de nanocomposites.

En resumen, el propósito de este trabajo será conseguir una interfase adecuada mediante la modificación de la superficie de las nanopartículas de alúmina con cadenas de polisulfona. Pocos trabajos se pueden encontrar en la literatura donde se incorporan nanopartículas inorgánicas en la matriz de polisulfona, y menos aún, nanopartículas de alúmina. Con el objetivo de aumentar la resistencia a la abrasión nuestro grupo de investigación ha trabajado en la fabricación de nanocomposites de polisulfona con nanopartículas de alúmina que fueron modificadas con ácidos grasos<sup>20</sup>. Aunque se consiguió aumentar la resistencia y el módulo con algunos ácidos (palmítico y erúcido), se detectó que no fue por aumento en la adhesión interfacial, si no por un mecanismo de endurecimiento debido a la formación de nanocristales de las cadenas hidrocarbonadas de los ácidos grasos injertados en la superficie de la nanopartícula. La formación de los nanocristales tuvo lugar durante el proceso de enfriamientos desde el estado fundido, en el proceso de extrusión. Sin embargo, otras propiedades como por ejemplo la temperatura de transición vítrea, prácticamente no se vieron alteradas. No es la primera vez que se observa invariancia en la transición vítrea cuando se añaden nanopartículas inorgánicas como refuerzo a un polímero de alto rendimiento como polisulfona o similar, incluso si el estado de dispersión es bueno. Se cree que es debido a la naturaleza de este tipo de polímeros y la elevada densidad de enmarañamiento que poseen. La inclusión de nano objetos no altera la dinámica de las cadenas cuando presentan altas densidad de entrecruzamiento, o enmarañamientos<sup>20</sup>. Por este motivo, en este trabajo presentamos el injerto de cadenas de homopolímero sobre la superficie del nanorrelleno, como tratamiento superficial para dispersar y estabilizar la dispersión en una matriz de polisulfona, que introduce por un lado compatibilidad termodinámica con la matriz, y por otro adhesión interfacial vía interpenetración de las cadenas de la matriz de polímero en la capa. Este método ha sido utilizado con éxito en

polímeros comunes como poliestireno<sup>77</sup> y polimetacrilato de metilo<sup>24</sup>, pero nunca se ha utilizado en polisulfona.

En la literatura no se ha encontrado ningún estudio en el que la modificación consista en injertar cadenas de polisulfona en la superficie de la nanopartícula, lo que ha supuesto un reto. Presentamos por tanto, un trabajo novedoso en el que se pretende aumentar la adhesión interfacial entre polímero y nanopartícula, modificando la superficie de la alúmina con cadenas de la misma naturaleza que la matriz empleada, diseñando una estrategia viable para injertar covalentemente la cadena de polisulfona a la superficie de la nanopartícula.

## 1.4 MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

En general, apenas se han encontrado trabajos en la literatura que demuestren una mejora importante en el comportamiento mecánico y resistencia a la abrasión de la matriz de polisulfona incorporando nanopartículas como nanorrefuerzos, excepto el trabajo previamente mencionado realizado por autores de nuestro grupo de investigación<sup>20</sup>. Es evidente que existe una laguna de conocimientos y experiencias para la obtención de nanocomposites de polisulfona con propiedades mejoradas, y es por ello, y a partir de lo mencionado anteriormente, que el objetivo principal de esta Tesis es **generar una buena y efectiva adhesión interfacial entre las nanopartículas de alúmina y la matriz de polisulfona** a partir de estrategias de ingeniería de superficies para la modificación superficial, utilizando rutas sintéticas conocidas en química orgánica que sin embargo es la primera vez que se presentan para la modificación superficial de las nanopartículas de alúmina.

La estrategia elegida consiste en el injerto covalente de cadenas de PSU sobre la superficie de la nanopartícula de alúmina. Utilizar el homopolímero como polímero de injerto introduce una serie de ventajas únicas en cuanto a la compatibilidad termodinámica de nanopartícula-PSU/matriz de PSU. Claro está que depende de muchos otros factores tanto químicos y físicos como mecánicos, que fueron sistemáticamente estudiados y se presentan a continuación:

En primer lugar se requiere de una exploración de las estrategias y vías de síntesis para la modificación de la superficie de las nanopartículas de alúmina con cadenas de polisulfona, analizando todas las etapas de la síntesis. Previamente hay conseguir en primer lugar romper los agregados pre-formados de las nanopartículas de alúmina comerciales, evitando en la medida de la posible que vuelvan a agregarse durante las diferentes etapas de la síntesis. En segundo lugar se enfocará el esfuerzo en la obtención de una densidad de injerto,  $\sigma$ , adecuada de acuerdo a las características estructurales del polímero a injertar, especialmente el peso molecular. El tamaño de la cadena injertada,  $N$ , junto con la densidad de injerto definen en gran medida el tipo de conformación de la cadena sobre la superficie de la nanopartícula, y se examinará cualitativa y cuantitativamente la conformación adquirida de

las cadenas y características de las nanopartículas con diferentes  $\sigma$  y  $N$ , para explicar y evaluar el comportamiento y el efecto que tienen una vez dispersadas en la matriz de PSU.

En segundo lugar, las nanopartículas modificadas, serán incluidas en la matriz de PSU. Esta parte del trabajo es crucial, porque además de conseguir mediante la modificación, una superficie termodinámicamente compatible con la matriz, el éxito para obtener nanocomposites con un estado de dispersión óptimo está fuertemente condicionado a la técnica de mezclado y procesado utilizada para su fabricación. En este estudio se ha optado por utilizar el mezclado en fundido seguido de procesado por inyección para obtener piezas de geometría deseada para su posterior caracterización. Se estudia los cambios morfológicos, asociados a los parámetros significativos que gobiernan la dispersabilidad termodinámica,  $\sigma$ ,  $N$  y  $P$ , que ocurren en la matriz como resultado de la presencia de las nanopartículas modificadas.

En tercer lugar, se estudia la naturaleza de la interfase matriz PSU/nanopartícula de alúmina y su efecto en las propiedades mecánicas y tribológicas, en función del tipo de nanopartícula y la cantidad añadida en el nanocomposite, así como el efecto que introduce el cambio morfológico estudiado previamente en las propiedades evaluadas. Se compara nanocomposites con nanopartículas de alúmina modificada y sin modificar.

Adicionalmente, se ha utilizado la técnica *Jet Milling*, tradicionalmente utilizada para disminuir el tamaño de polvos metálicos y cerámicos, como método de mezclado en estado sólido, que no altera el comportamiento térmico, y no utiliza altas temperaturas. Este método es una alternativa a los métodos clásicos de extrusión-inyección para polímeros que pueden verse afectados cuando se degradan con facilidad o simplemente el torque aplicado no es suficiente para el mezclado completo, especialmente cuando se emplean nanopartículas de alta dureza como la alúmina. Se presenta en este trabajo una sección completa dedicada a la preparación de los nanocomposites por esta vía, utilizando nanopartículas de alúmina sin modificar, examinando el estado de dispersión alcanzado y su efecto en las propiedades mecánicas y térmicas, realizando un análisis comparativo con lo obtenido en los nanocomposites preparados por extrusión.

En cada una de las secciones se presenta una discusión crítica de los resultados obtenidos teniendo en cuenta la naturaleza de nanopartícula incluida y su comportamiento físico y mecánico en la matriz, así como la morfología inducida por el tipo de interacción interfacial matriz/nanopartícula.

La organización de este trabajo se describe de la siguiente manera:

El segundo capítulo presenta las propiedades físicas y químicas de los materiales empleados para la preparación de los nanocomposites así como las técnicas utilizadas para la caracterización y estudio de los mismos.

El tercer capítulo describe las dos vías de funcionalización que se han llevado a cabo, para introducir el ligando correspondiente que sirve de unión entre la nanopartícula y las cadenas de PSU. Estas vías incluyen el empleo de grupos isocianato (MDI) y grupos silano (VTMS).

En la primera parte del capítulo cuatro se describe la ruta sintética para el injerto de las cadenas de PSU sobre las nanopartículas funcionalizadas con grupos isocianato (4,4'-Diisocianato de difenilmetano, MDI) y la caracterización realizada sobre el producto final obtenido. Se describe además las etapas de síntesis de PSU de bajo peso molecular, y su caracterización. Se presenta el método de injerto de cadenas de PSU utilizando la vía silano (Viniltrimetoxisilano, VTMS), incluyendo las etapas para la funcionalización de las cadenas de PSU con un grupo terminal azida, y la caracterización realizada sobre el producto final obtenido. Se incluye en este capítulo el estudio teórico de la disposición de las cadenas injertadas en la superficie de las nanopartículas.

En el capítulo cinco se presenta y describe las propiedades térmicas y mecánicas de los nanocomposites preparados con la técnica extrusión-inyección, incluyendo la morfología de los nanocomposites

En el capítulo seis se presenta y describe los resultados obtenidos en las propiedades térmicas y mecánicas de los nanocomposites mezclado con la técnica de *Jet Milling* y posterior procesado por inyección. En este apartado solo se describe los nanocomposites preparados con alúmina sin modificar.

Finalmente, en el último capítulo se presentan las conclusiones derivadas de este trabajo.

## 1.5 BIBLIOGRAFÍA

1. Matějka, L., Pleštil, J. & Dušek, K. Structure evolution in epoxy–silica hybrids: sol–gel process. *J. Non. Cryst. Solids* **226**, 114–121 (1998).
2. Mammeri, F., Le Bourhis, E., Rozes, L. & Sanchez, C. Elaboration and mechanical characterization of nanocomposites thin films. Part I: Determination of the mechanical properties of thin films prepared by in situ polymerisation of tetraethoxysilane in poly(methyl methacrylate). *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 259–266 (2006).
3. Gomez-Romero, P. Hybrid organic–inorganic materials—in search of synergic activity. *Adv. Mater.* **13**, 163–174 (2001).
4. Kornmann, X., Lindberg, H. & Berglund, L. a. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites. Influence of the nature of the curing agent on structure. *Polymer (Guildf)*. **42**, 4493–4499 (2001).
5. Siengchin, S. & Karger-Kocsis, J. Structure and creep response of toughened and nanoreinforced polyamides produced via the latex route: Effect of nanofiller type. *Compos. Sci. Technol.* **69**, 677–683 (2009).
6. Yudin, V. E. *et al.* Effects of nanofiller morphology and aspect ratio on the rheo-mechanical properties of polyimide nanocomposites. *Express Polym. Lett.* **2**, 485–493 (2008).
7. Tang, C. *et al.* Preparation and properties of chitosan nanocomposites with nanofillers of different dimensions. *Polym. Degrad. Stab.* **94**, 124–131 (2009).
8. Mikitaev, A. K. & Kozlov, G. V. Dependence of the degree of reinforcement of polymer/carbon nanotubes nanocomposites on the nanofiller dimension. *Dokl. Phys.* **60**, 203–206 (2015).
9. Pihan, S., Emmerling, S. G. J., Butt, H. J., Gutmann, J. S. & Berger, R. Nanowear in a nanocomposite reinforced polymer. *Wear* **271**, 2852–2856 (2011).
10. Guiver, M. D., Croteau, S., Hazlett, J. D. & Kutowy, O. Synthesis and characterization of carboxylated polysulfones. *Br. Polym. J.* **23**, 29–39 (1990).
11. Gaur, M. S., Singh, P. K., Suruchi & Chauhan, R. S. Structural and thermal properties of polysulfone-ZnO nanocomposites. *J. Therm. Anal. Calorim.* **111**, 743–751 (2013).
12. Gancarz, I., Poz, G. & Bryjak, M. Modification of polysulfone membranes 3. Effect of nitrogen plasma. **36**, 1563–1569 (2000).
13. Hayama, M., Yamamoto, K. I., Kohori, F. & Sakai, K. How polysulfone dialysis membranes containing polyvinylpyrrolidone achieve excellent biocompatibility? *J. Memb. Sci.* **234**, 41–49 (2004).
14. Karlsson, L. E. & Jannasch, P. Polysulfone ionomers for proton-conducting fuel cell membranes: Sulfoalkylated polysulfones. *J. Memb. Sci.* **230**, 61–70 (2004).
15. Karlsson, L. E. & Jannasch, P. Polysulfone ionomers for proton-conducting fuel cell membranes: 2. Sulfophenylated polysulfones and polyphenylsulfones. *Electrochim. Acta* **50**, 1939–1946 (2005).
16. Jutemar, E. P. & Jannasch, P. Locating sulfonic acid groups on various side chains to poly(arylene ether sulfone)s: Effects on the ionic clustering and properties of proton-exchange membranes. *J. Memb. Sci.* **351**, 87–95 (2010).
17. Jose, A. J., Alagar, M. & P. Thomas, S. Preparation and characterization of organoclay

- filled polysulfone nanocomposites. *Mater. Manuf. Process.* **27**, 247–254 (2012).
18. Ahn, J., Chung, W. J., Pinnau, I. & Guiver, M. D. Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation. *J. Memb. Sci.* **314**, 123–133 (2008).
  19. Genné, I., Kuypers, S. & Leysen, R. Effect of the addition of ZrO<sub>2</sub> to polysulfone based UF membranes. *J. Memb. Sci.* **113**, 343–350 (1996).
  20. Anaya, S., Serrano, B. & Herrero, B.  $\gamma$ -alumina modification with long chain carboxylic acid surface nanocrystals for biocompatible polysulfone nanocomposites. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 14460–14468 (2014).
  21. Dasari, A., Yu, Z. Z. & Mai, Y. W. Fundamental aspects and recent progress on wear/scratch damage in polymer nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **63**, 31–80 (2009).
  22. Kumar, S. K., Jouault, N., Benicewicz, B. & Neely, T. Nanocomposites with polymer grafted nanoparticles. *Macromolecules* **46**, 3199–3214 (2013).
  23. Choi, J. *et al.* Effect of polymer-graft modification on the order formation in particle assembly structures. *Langmuir* **29**, 6452–6459 (2013).
  24. Akcora, P. *et al.* Segmental dynamics in PMMA-grafted nanoparticle composites. *Macromolecules* **43**, 8275–8281 (2010).
  25. Amirchakhmaghi, S., Nia, a. A., Azizpour, G. & Bamdadi, H. The effect of surface treatment of alumina nanoparticles with a silane coupling agent on the mechanical properties of polymer nanocomposites. *Mech. Compos. Mater.* **51**, 347–358 (2015).
  26. Rabiee, A. & Baharvand, H. An organic-inorganic polymeric alumina hybrid nanocomposite. *Polym. Sci. Ser. B* **57**, 264–273 (2015).
  27. Truong, L. T., Larsen, Á., Holme, B., Hansen, F. K. & Roots, J. Morphology of syndiotactic polypropylene/alumina nanocomposites. *Polymer (Guildf)*. **52**, 1116–1123 (2011).
  28. Sawyer, W. G., Freudenberg, K. D., Bhimaraj, P. & Schadler, L. S. A study on the friction and wear behavior of PTFE filled with alumina nanoparticles. *Wear* **254**, 573–580 (2003).
  29. Ash, B. J. *et al.* Mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/polymethylmethacrylate nanocomposites. *Polym. Compos.* **23**, 1014–1025 (2002).
  30. Ash, B. J., Siegel, R. W. & Schadler, L. S. Glass-transition temperature behavior of alumina/PMMA nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **42**, 4371–4383 (2004).
  31. Hakimelahi, H. R., Hu, L., Rupp, B. B. & Coleman, M. R. Synthesis and characterization of transparent alumina reinforced polycarbonate nanocomposite. *Polymer (Guildf)*. **51**, 2494–2502 (2010).
  32. Chandra, A., Turng, L. S., Gopalan, P., Rowell, R. M. & Gong, S. Study of utilizing thin polymer surface coating on the nanoparticles for melt compounding of polycarbonate/alumina nanocomposites and their optical properties. *Compos. Sci. Technol.* **68**, 768–776 (2008).
  33. Mirjalili, F., Chuah, L., Khalid, M. & Hasmaliza, M. Effects of nano alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fillers and dispersant on thermal and dynamic mechanical properties of polypropylene/nano alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **25**, 453–467 (2012).

34. Ares, a. *et al.* Effects of silane functionalization of alumina whiskers on high-density polyethylene composites. *J. Compos. Mater.* **48**, 3141–3151 (2014).
35. Yu, Z.-Q., You, S.-L., Yang, Z.-G. & Baier, H. Effect of surface functional modification of nano-Alumina particles on thermal and mechanical properties of epoxy nanocomposites. *Adv. Compos. Mater.* **20**, 487–502 (2011).
36. Moussaif, N. *et al.* Mechanically reinforced biodegradable nanocomposites. A facile synthesis based on PEGylated silica nanoparticles. *Polymer (Guildf)*. **51**, 6132–6139 (2010).
37. Kango, S. *et al.* Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites - A review. *Prog. Polym. Sci.* **38**, 1232–1261 (2013).
38. Crosby, A. J. & Lee, J. Polymer nanocomposites: the ‘Nano’ effect on mechanical properties. *Polym. Rev.* **47**, 217–229 (2007).
39. Jancar, J. *et al.* Current issues in research on structure-property relationships in polymer nanocomposites. *Polymer (Guildf)*. **51**, 3321–3343 (2010).
40. Morel, F., Bounor-Legaré, V., Espuche, E., Persyn, O. & Lacroix, M. Surface modification of calcium carbonate nanofillers by fluoro- and alkyl-alkoxysilane: Consequences on the morphology, thermal stability and gas barrier properties of polyvinylidene fluoride nanocomposites. *Eur. Polym. J.* **48**, 919–929 (2012).
41. Bula, K., Jesionowski, T., Krysztafkiewicz, A. & Janik, J. The effect of filler surface modification and processing conditions on distribution behaviour of silica nanofillers in polyesters. *Colloid Polym. Sci.* **285**, 1267–1273 (2007).
42. Yan, S. *et al.* Surface-grafted silica linked with l-lactic acid oligomer: A novel nanofiller to improve the performance of biodegradable poly(l-lactide). *Polymer (Guildf)*. **48**, 1688–1694 (2007).
43. Hong, R. Y. & Chen, Q. Dispersion of inorganic nanoparticles in polymer matrices: challenges and solutions. *Adv. Polym. Sci.* **267**, 1–38 (2015).
44. Yang, Y., Jiao, X., Chen, B. & Chen, D. Preparation of fine-grained  $\alpha$ -alumina powder from seeded boehmite. *J. Nanoparticle Res.* **15**, (2013).
45. O, Y. T., Koo, J. B., Hong, K. J., Park, J. S. & Shin, D. C. Effect of grain size on transmittance and mechanical strength of sintered alumina. *Mater. Sci. Eng. A* **374**, 191–195 (2004).
46. Zdyrko, B. & Luzinov, I. Polymer brushes by the ‘grafting to’ method. *Macromol. Rapid Commun.* **32**, 859–869 (2011).
47. Gupta, S., Ramamurthy, P. C. & Madras, G. Covalent grafting of polydimethylsiloxane over surface-modified alumina nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**, 6585–6593 (2011).
48. Basilissi, L., Di Silvestro, G., Farina, H. & Ortenzi, M. A. Synthesis and characterization of PLA nanocomposites containing nanosilica modified with different organosilanes II: Effect of the organosilanes on the properties of nanocomposites: Thermal characterization. *J. Appl. Polym. Sci.* **128**, 3057–3063 (2013).
49. Domingo, C., Loste, E. & Fraile, J. Grafting of trialkoxysilane on the surface of nanoparticles by conventional wet alcoholic and supercritical carbon dioxide deposition methods. *J. Supercrit. Fluids* **37**, 72–86 (2006).
50. Florea, N. M., Lungu, A., Vasile, E. & Iovu, H. The influence of nanosilica

- functionalization on the properties of hybrid nanocomposites. *High Perform. Polym.* **25**, 61–69 (2012).
51. Bauer, F. *et al.* Trialkoxysilane grafting onto nanoparticles for the preparation of clear coat polyacrylate systems with excellent scratch performance. *Prog. Org. Coatings* **47**, 147–153 (2003).
  52. Qin, S., Qin, D., Ford, W. T., Resasco, D. E. & Herrera, J. E. Functionalization of single-walled carbon nanotubes with polystyrene via grafting to and grafting from methods. *Macromolecules* **37**, 752–757 (2004).
  53. Hansson, S. *et al.* Grafting efficiency of synthetic polymers onto biomaterials: a comparative study of grafting-from versus grafting-to. *Biomacromolecules* **14**, 64–74 (2013).
  54. Bielecki, R. M., Doll, P. & Spencer, N. D. Ultrathin, oil-compatible, lubricious polymer coatings: A comparison of grafting-to and grafting-from strategies. *Tribol. Lett.* **49**, 273–280 (2013).
  55. Zhang, Q., Naito, K., Tanaka, Y. & Kagawa, Y. Grafting polyimides from nanodiamonds. *Macromolecules* **41**, 536–538 (2008).
  56. Iyer, K. S. & Luzinov, I. Effect of macromolecular anchoring layer thickness and molecular weight on polymer grafting. *Macromolecules* **37**, 9538–9545 (2004).
  57. Koutsos, V., van der Vegte, E. W. & Hadziioannou, G. Direct view of structural regimes of end-grafted polymer monolayers: a scanning force microscopy study. *Macromolecules* **32**, 1233–1236 (1999).
  58. Koutsos, V., van der Vegte, E. W., Pelletier, E., Stamouli, A. & Hadziioannou, G. Structure of chemically end-grafted polymer chains studied by scanning force microscopy in bad-solvent conditions. *Macromolecules* **30**, 4719–4726 (1997).
  59. Mansky, P. Controlling polymer-surface interactions with random copolymer brushes. *Science (80-. )*. **275**, 1458–1460 (1997).
  60. Bergbreiter, D. E., Franchina, J. G. & Kabza, K. Hyperbranched grafting on oxidized polyethylene surfaces. *Macromolecules* **32**, 4993–4998 (1999).
  61. Yang, X., Shi, J., Johnson, S. & Swanson, B. Growth of ultrathin covalently attached polymer films: Uniform thin films for chemical microsensors. *Langmuir* **14**, 1505–1507 (1998).
  62. Ebata, K., Furukawa, K. & Matsumoto, N. Synthesis and characterization of end-grafted polysilane on a substrate surface. *Society* **120**, 7367–7368 (1998).
  63. Tran, Y., Auroy, P. & Lee, L.-T. Determination of the structure of polyelectrolyte brushes. *Macromolecules* **32**, 8952–8964 (1999).
  64. Prucker, O., Naumann, C. a., Rühle, J., Knoll, W. & Frank, C. W. Photochemical attachment of polymer films to solid surfaces via monolayers of benzophenone derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 8766–8770 (1999).
  65. Yamamoto, S., Ejaz, M., Tsujii, Y., Matsumoto, M. & Fukuda, T. Surface interaction forces of well-defined, high-density polymer brushes studied by atomic force microscopy. 1. Effect of chain length. *Macromolecules* **33**, 5602–5607 (2000).
  66. Such, G. K., Quinn, J. F., Quinn, A., Tjipto, E. & Caruso, F. Assembly of ultrathin polymer multilayer films by click chemistry assembly of ultrathin polymer multilayer films by click chemistry. *Polymer (Guildf)*. **128**, 9318–9319 (2006).

67. Amici, J. *et al.* Polymer grafting onto magnetite nanoparticles by ‘click’ reaction. *J. Mater. Sci.* **47**, 412–419 (2012).
68. Zhang, S., Maidenberg, Y., Luo, K. & Koberstein, J. T. Adjusting the surface areal density of click-reactive azide groups by kinetic control of the azide substitution reaction on bromine-functional SAMs. *Langmuir* **30**, 6071–6078 (2014).
69. Ranjan, R. & Brittain, W. J. Combination of living radical polymerization and click chemistry for surface modification. *Macromolecules* **40**, 6217–6223 (2007).
70. Tchoul, M. N. *et al.* Assemblies of titanium dioxide-polystyrene hybrid nanoparticles for dielectric applications. *Chem. Mater.* **22**, 1749–1759 (2010).
71. Akcora, P. *et al.* Anisotropic self-assembly of spherical polymer-grafted nanoparticles. *Nat. Mater.* **8**, 354–359 (2009).
72. Tao, P. *et al.* Bulk transparent epoxy nanocomposites filled with poly(glycidyl methacrylate) brush-grafted TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Polym. (United Kingdom)* **54**, 1639–1646 (2013).
73. Wu, T., Efimenko, K., Vlček, P., Šubr, V. & Genzer, J. Formation and properties of anchored polymers with a gradual variation of grafting densities on flat substrates. *Macromolecules* **36**, 2448–2453 (2003).
74. Natarajan, B., Neely, T., Rungta, A., Benicewicz, B. C. & Schadler, L. S. Thermomechanical properties of bimodal brush modified nanoparticle composites. *Macromolecules* **46**, 4909–4918 (2013).
75. Li, Y., Tao, P., Viswanath, A., Benicewicz, B. C. & Schadler, L. S. Bimodal surface ligand engineering: The key to tunable nanocomposites. *Langmuir* **29**, 1211–1220 (2013).
76. Fernandes, N. J., Koerner, H., Giannelis, E. P. & Vaia, R. Hairy nanoparticle assemblies as one-component functional polymer nanocomposites: opportunities and challenges. *MRS Commun.* **3**, 13–29 (2013).
77. Sunday, D., Ilavsky, J. & Green, D. L. A phase diagram for polymer-grafted nanoparticles in homopolymer matrices. *Macromolecules* **45**, 4007–4011 (2012).
78. Jouault, N., Dalmas, F., Boué, F. & Jestin, J. Multiscale characterization of filler dispersion and origins of mechanical reinforcement in model nanocomposites. *Polymer (Guildf)*. **53**, 761–775 (2012).
79. Robbes, A. S. *et al.* Polymer-grafted magnetic nanoparticles in nanocomposites: Curvature effects, conformation of grafted chain, and bimodal nanotriggering of filler organization by combination of chain grafting and magnetic field. *Macromolecules* **45**, 9220–9231 (2012).
80. Ma, P. C., Mo, S. Y., Tang, B. Z. & Kim, J. K. Dispersion, interfacial interaction and re-agglomeration of functionalized carbon nanotubes in epoxy composites. *Carbon N. Y.* **48**, 1824–1834 (2010).
81. Zapata, P. *et al.* Nanocomposites based on polyethylene and nanosilver particles produced by metallocenic ‘in situ’ polymerization: Synthesis, characterization, and antimicrobial behavior. *Eur. Polym. J.* **47**, 1541–1549 (2011).
82. Yang, J., Hasell, T., Wang, W. & Howdle, S. M. A novel synthetic route to metal-polymer nanocomposites by in situ suspension and bulk polymerizations. *Eur. Polym. J.* **44**, 1331–1336 (2008).

83. Shah, R. K. & Paul, D. R. Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites. *Polymer (Guildf)*. **47**, 4075–4084 (2006).
84. Hotta, S. & Paul, D. R. Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays. *Polymer (Guildf)*. **45**, 7639–7654 (2004).
85. Durmus, A., Kasgoz, A. & Macosko, C. W. Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology. *Polymer (Guildf)*. **48**, 4492–4502 (2007).
86. Qiu, L., Chen, W. & Qu, B. Morphology and thermal stabilization mechanism of LLDPE/MMT and LLDPE/LDH nanocomposites. *Polymer (Guildf)*. **47**, 922–930 (2006).
87. Qiu, L., Chen, W. & Qu, B. Structural characterisation and thermal properties of exfoliated polystyrene/ZnAl layered double hydroxide nanocomposites prepared via solution intercalation. *Polym. Degrad. Stab.* **87**, 433–440 (2005).
88. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.* **46**, 1–184 (2001).
89. Mangiacapra, P., Gorrasi, G., Sorrentino, A. & Vittoria, V. Biodegradable nanocomposites obtained by ball milling of pectin and montmorillonites. *Carbohydr. Polym.* **64**, 516–523 (2006).
90. Öner, M. & İlhan, B. Fabrication of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) biocomposites with reinforcement by hydroxyapatite using extrusion processing. *Mater. Sci. Eng. C* **65**, 19–26 (2016).
91. Pötschke, P., Bhattacharyya, A. R. & Janke, A. Melt mixing of polycarbonate with multiwalled carbon nanotubes: Microscopic studies on the state of dispersion. *Eur. Polym. J.* **40**, 137–148 (2004).
92. Ghaemi, N., Madaeni, S. S., Alizadeh, A., Rajabi, H. & Daraei, P. Preparation, characterization and performance of polyethersulfone/organically modified montmorillonite nanocomposite membranes in removal of pesticides. *J. Memb. Sci.* **382**, 135–147 (2011).
93. Sur, G. S., Sun, H. L., Lyu, S. G. & Mark, J. E. Synthesis, structure, mechanical properties, and thermal stability of some polysulfone/organoclay nanocomposites. *Polymer (Guildf)*. **42**, 9783–9789 (2001).



---

## Capítulo 2: Materiales, Instrumentación y Métodos

---



En este capítulo se presentan los materiales y reactivos empleados para la modificación superficial de las nanopartículas. Se describe el procedimiento seguido para la fabricación de los nanocomposites y se detallan todos los equipos instrumentales y métodos empleados para la caracterización y análisis de las nanopartículas, matriz polimérica y los nanocomposites fabricados en este trabajo.

## 2.1 MATERIALES

### 2.1.1 Nanopartículas de alúmina

En este trabajo se ha empleado como refuerzo inorgánico nanopartículas de  $\gamma$ -alúmina suministradas por Sigma-Aldrich. En la *Tabla 2.1* se indican las principales propiedades de este material proporcionadas por el fabricante:

*Tabla 2.1. Características físico-químicas nanopartículas de alúmina*

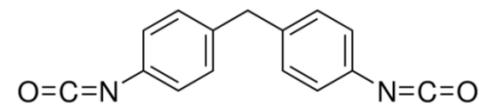
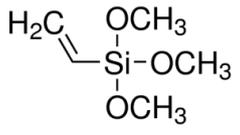
M (g.mol <sup>-1</sup> )	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	Punto de fusión (°C)	pH (20°C)	$\Phi_{\text{medio}}$ (nm)
101.96	4.0	2040	9.4-10.1	$\leq 50$

La alúmina es un cerámico con buenas propiedades tales como una alta dureza (15-20 GPa), elevada temperatura de fusión (2040°C), resistencia a la abrasión, alta resistencia mecánica, química, eléctrica (buen aislante eléctrico) y una conductividad térmica (40 W/mK)<sup>1</sup> superior a otros compuestos cerámicos como la mullita o la espinela. Independientemente de sus excelentes propiedades, se ha elegido nanopartículas de  $\gamma$ -alúmina como nanorrefuerzo en este trabajo por presentar una superficie activa debido a los hidroxilos superficiales, capaces de reaccionar con un gran número de grupos funcionales, y por su biocompatibilidad, expandiendo el campo de aplicación de los nanocomposites que se van a fabricar.

### 2.1.2 Tratamiento superficial

La alta reactividad superficial y versatilidad de los grupos hidroxilos superficiales de la  $\gamma$ -alúmina, ha hecho posible utilizar dos moléculas multifuncionales completamente diferentes con grupos reactivos capaces de unirse covalentemente a la cadena de polisulfona (PSU) previamente funcionalizada. Se seleccionaron dos moléculas bi-funcionales, 4,4'-Diisocianato de difenilmetano (MDI), y un organosilano, Trimetoxivinilsilano (VTMS), ambos suministrados por Sigma-Aldrich utilizados sin ningún tipo de purificación previa. Sus estructuras y características suministradas por el fabricante se muestran en la *Tabla 2.2*.

Tabla 2.2. Estructura química y características físico-químicas de los diferentes modificadores superficiales

Estructura química	M (g.mol <sup>-1</sup> )	T <sub>eb</sub> (°C)	ρ (g.cm <sup>-3</sup> )
 4,4'-Diisocianato de difenilmetano (MDI)	250.25	200	1.180
 Trimetoxivinilsilano (VTMS)	148.23	123	0.968

### 2.1.3 Polisulfona

En este trabajo se ha empleado una matriz de polisulfona bisfenol-A (PSU) suministrada por la casa comercial Sigma-Aldrich de peso molecular  $M_n=16000 \text{ g.mol}^{-1}$  y  $M_w= 35000 \text{ g.mol}^{-1}$ . La polisulfona es un polímero termoplástico y amorfo cuya estructura química se muestra en la *Figura 2. 1*.

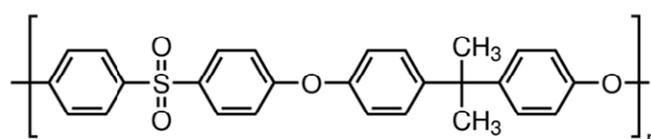


Figura 2. 1 Estructura química de la unidad repetitiva de la polisulfona

Es un material de gran estabilidad<sup>2</sup> térmica y mecánica y de carácter relativamente hidrofóbico. Este polímero termoplástico se incluye dentro del grupo de polímeros de altas prestaciones debido a sus muy buenas propiedades. La cadena de polisulfona contiene la subunidad aril-SO<sub>2</sub>-aril, provocando que sean estructuras rígidas, altamente resistentes, manteniendo estas propiedades hasta temperaturas elevadas (presenta una transición vítrea en torno a 185 °C) y siendo además resistentes en un amplio rango de pH (2-13).

Se han utilizado dos tipos de polisulfona con diferente peso molecular para el injerto en la nanopartícula, uno de alto peso molecular, que denominaremos normalmente polímero de cadena larga, y es el mismo que el utilizado como matriz, y una polisulfona de muy bajo peso molecular, sintetizado en este trabajo siguiendo el procedimiento ya reportado por Dizman<sup>3</sup>, que denominaremos polímero de cadena corta. En la *Tabla 2. 3* se muestran las propiedades

de los dos tipos de PSU empleados en este trabajo. El peso molecular ( $M_n$  y  $M_w$ ) para PSU de cadena corta ha sido calculado por SEC y RMN, y será mostrado en un capítulo posterior (capítulo cuatro), la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) para ambos polímeros ha sido determinada por DSC, también explicado en el capítulo cuatro y la densidad se ha calculado con ayuda de un picnómetro de Helio. El peso molecular para PSU de cadena larga, es el proporcionado por el fabricante.

Tabla 2. 3 Características de las polisulfonas empleadas

$M_n$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_w$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\rho$ (g.cc <sup>-1</sup> ) 25°C	$T_{gdsc}$ (°C)
16000	35000	1.24	186
2400	5600	1.46	126

## 2.2 INSTRUMENTACIÓN Y MÉTODOS OPERATIVOS

### 2.2.1 Caracterización de las nanopartículas

#### *i. Medida de área específica, BET*

El área específica de las nanopartículas de alúmina ha sido determinada por isoterma de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> en un equipo *Micromeritics New Gemini VII 2390 Series Surface Area analyzers*. Las muestras previamente son secadas a 150°C durante 2 h para eliminar la presencia de agua fisisorbida en la superficie de las nanopartículas. Posteriormente las muestras son sometidas a un flujo de nitrógeno y esto te permite determinar el área superficial específica (expresada en m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>).

#### *ii. Medida de densidad, Picnómetro de Helio*

La densidad real de las nanopartículas fue medido en un picnómetro de helio modelo *AccuPyc 1330* de *Micromeritics*. Esta densidad se puede definir como la masa de la muestra dividida entre el volumen real. El volumen real es el volumen en el que se excluyen los poros y los espacios entre partículas. Este equipo se basa en la técnica de desplazamiento de gas y en la Ley de Boyle. Se utiliza Helio ya que es un gas inerte que además penetra en poros muy finos (hasta 2Å) por tanto permitiendo una medida muy precisa del volumen real.

#### *iii. Dispersión dinámica de luz, DLS*

La técnica de dispersión dinámica de luz (DLS, por sus siglas en inglés, *Dynamic Light Scattering*) es una técnica fundamentalmente empleada para el estudio de distribución de

tamaño de nanopartículas en un medio fluido. El equipo utilizado ha sido el *Malvern Instrument Zeta-sizer NanoZS90*. El equipo consta de una fuente de luz láser de He de 900 nm, el cual incide sobre la muestra a analizar, las partículas dispersarán la luz en todas direcciones, llegando finalmente la radiación dispersada a un detector situado a un ángulo de 90°. Este detector es capaz de registrar las fluctuaciones de la intensidad de luz a lo largo del tiempo, causadas por los movimientos Brownianos de las partículas en el medio fluido, lo que te permite estimar el radio hidrodinámico de éstas. Cabe destacar que este diámetro determinado por DLS resultará mayor que el tamaño de la partícula seca debido a las capas superficiales de moléculas del solvente.

La ecuación de Stokes-Einstein, ecuación [2.1], fue propuesta para partículas esféricas inmersas en un fluido Newtoniano, y establece que el coeficiente de difusión traslacional de una partícula esférica depende de su tamaño, de la temperatura y de la viscosidad del medio, pero resulta independiente de la densidad y composición de la partícula.

$$d_t = \frac{TK_B}{3\pi\eta D_o} \quad [2.1]$$

Donde  $d_t$  es el coeficiente de difusión traslacional de las partículas de diámetro  $D_o$ ,  $K_B$  es la constante de Boltzman ( $0.0138 \text{ g}\cdot\text{nm}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $T$  es la temperatura absoluta y  $\eta$  es la viscosidad del medio ( $\text{g}\cdot\text{nm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

En este trabajo el equipo ha sido empleado para el estudio de la distribución de tamaños de las nanopartículas sin modificar y con los diferentes tratamientos, siguiendo en cada etapa de los tratamientos superficiales la estabilidad de la suspensión en los diferentes disolventes que hemos utilizados. Para las nanopartículas sin modificar se prepararon suspensiones en agua destilada, N-metil pirrolidona (NMP) y tolueno y durante el proceso de modificación en las diferentes etapas se emplearon suspensiones en dimetil formamida (DMF) y tetrahidrofurano (THF). Todas las suspensiones se prepararon en concentración de 1% en peso y fueron previamente filtradas utilizando filtros de teflón con tamaño de poro  $0.45 \mu\text{m}$ .

#### ***iv. Difracción de Rayos X, DRX***

La difracción de Rayos X (DRX) se utilizó para determinar la estructura cristalina de las nanopartículas de  $\gamma$ -alúmina y para estimar el tamaño de las mismas. El equipo empleado fue un difractómetro automático *X Pert*, que utiliza una radiación Cu  $K\alpha$  (longitud de onda =  $1.541 \text{ \AA}$ ), con un paso de  $0.02^\circ$  y de 10 segundos por paso, siendo el ángulo inicial  $15^\circ$  y finalizando a  $90^\circ$ .

La técnica consiste en hacer incidir sobre la muestra una radiación a distintos ángulos con el fin de generar un diagrama de difracción de rayos X. La posición e intensidad de los picos serán característicos de cada material y fase cristalina. La distribución angular de estos picos corresponde a la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad [2. 2]$$

Donde:

$n$ = Número natural

$\lambda$ = Longitud de onda incidente

$d_{hkl}$  = Distancia entre los planos cristalinos

$\theta$ = Ángulos de difracción o de Bragg

### 2.2.2 Caracterización de polisulfona (PSU)

#### *i. Análisis termogravimétrico, TGA*

Se ha utilizado el analizador termogravimétrico *Perkin Elmer STA 6000* para cuantificar la cantidad de moléculas orgánicas injertadas y así calcular la densidad de injerto en la superficie de las nanopartículas de  $\gamma$ -alúmina para todos los tratamientos superficiales. Además se ha caracterizado térmicamente con esta técnica los polímeros y nanopartículas utilizados así como los nanocomposites basados en polisulfona y alúmina fabricados en este trabajo. En todos los casos, los ensayos se realizaron en una atmósfera oxidante, con un flujo de aire de  $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , realizando un barrido dinámico a  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  y registrando la pérdida de masa ocurrida entre  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### *ii. Calorimetría diferencial de barrido, DSC*

Se ha empleado un calorímetro diferencial de barrido *DSC Mettler Toledo 822* equipado con un sistema de refrigeración de  $\text{N}_2$  líquido que permite realizar barridos a bajas temperaturas. Todos los barridos se realizaron en atmósfera controlada de  $\text{N}_2$  depositando la muestra en cápsulas de aluminio selladas de capacidad  $50 \text{ }\mu\text{L}$ , conteniendo cada una de ellas un peso de muestra entre  $10\text{-}15 \text{ mg}$  y con un orificio en la parte superior. Esta técnica de análisis calorimétrico es una de las más empleadas en el estudio de polímeros ya que permite realizar análisis de procesos de segundo orden como son las transiciones vítreas de los materiales poliméricos.

Mediante esta técnica se determinó la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la matriz de polisulfona y de los diferentes nanocomposites fabricados en este trabajo.

### **Determinación de la $T_g$**

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se determina a partir del termograma de DSC por el salto en la capacidad calorífica que tiene lugar durante la transición de vítreo a líquido durante un calentamiento. La determinación de la  $T_g$  considerada una transición de segundo orden y de no-equilibrio se ve afectada por la velocidad de barrido así como la historia térmica a la que ha sido sometida la muestra. Para borrar la historia térmica inicialmente se calienta hasta 225 °C, bien por encima de la  $T_g$  y es en el segundo barrido de calentamiento donde se registra la  $T_g$ . La velocidad de calentamiento en todos los casos fue de 10 °C.min<sup>-1</sup>, y para el cálculo de la  $T_g$  se tomó como criterio el punto medio del salto en la capacidad calorífica.

### **iii. Espectroscopía Infrarroja y Raman**

El éxito de las modificaciones superficiales en las nanopartículas de alúmina se confirmó por espectroscopía infrarroja. Esta técnica aporta información sobre la naturaleza de cada material, composición, estructura, e incluso te permite determinar la naturaleza de posibles impurezas.

#### **o Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, FTIR**

Los espectros infrarrojos se registraron en un espectrómetro *Perkin Elmer GX-2000*. Se prepararon pastillas de KBr con un contenido en torno al 1% en peso de la muestra a analizar. La resolución fue de 1 cm<sup>-1</sup> y se realizaron 4 barridos. El intervalo de número de onda fue de 400-4000cm<sup>-1</sup>.

#### **o Espectroscopía infrarroja por Raman, FT-Raman**

Las medidas por FT-Raman fueron obtenidas usando un equipo *Bruker (D) FRA-106/S* unido a un espectrómetro *EQUINOX 55*. Para la excitación se empleó un láser de Nd:YAG polarizado a 1.064 nm (con una potencia de salida máxima de 500 mW). La resolución fue de 4 cm<sup>-1</sup> y se realizaron 100 barridos en un intervalo de 50-3300 cm<sup>-1</sup>.

#### **o Espectroscopía infrarroja por Reflexión Total Atenuada, ATR**

Para la utilización de esta técnica se acopló un accesorio de *ATR MIRacle of PIKE* al espectrómetro *IR BRUKER EQUINOX55*. Los espectros fueron tomados con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> y se realizaron 100 barridos en un intervalo de 500-4000 cm<sup>-1</sup>. Tanto esta técnica como la de FT-Raman tienen la ventaja frente a la espectroscopía por FTIR que no es necesaria la preparación de pastillas de KBr.

**iv. Espectroscopía de Fotoemisión de Rayos X, XPS**

La espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) o ESCA (Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico), es una técnica de caracterización muy empleada hoy en día. La técnica consiste en aplicar rayos X blandos y monoenergéticos en un medio de alto vacío y analizar la energía de los electrones emitidos. A partir de la energía cinética de estos electrones se puede conocer tanto la especie atómica como su abundancia relativa y los diferentes estados químicos en los que se encuentra presente, ya que cada elemento atómico tendrá un espectro único por lo que el espectro de una mezcla será la suma de los picos de cada constituyente elemental. El recorrido de los electrones detectados es de una docena de Å por lo que proceden de las capas más externas por lo que se considera una técnica superficial para realizar un análisis químico.

Se genera un fotoelectrón con una energía cinética proporcional a la energía del fotón incidente, a la energía de ligadura y a la función trabajo ( $\phi$ ) del elemento, es decir:

$$E_k = h\nu - E_B - \phi \quad [2. 3]$$

En este trabajo el equipo empleado ha sido un XPS *Physical Electronics PHI 700 Auger Scanning Probe* usando una fuente monocromada Al K $\alpha$  X-ray (1486.6 eV) y se ha empleado para estudiar el proceso de injerto en las superficies de las nanopartículas tanto de los grupos silano como de las cadenas de polisulfona.

**v. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear, RMN-<sup>1</sup>H**

El peso molecular promedio en número de PSU de cadena corta, sintetizada en nuestro laboratorio fue determinado por RMN-<sup>1</sup>H. Los espectros de RMN-<sup>1</sup>H se registraron en un espectrómetro *Bruker Avance 400 (400 Hz)* en DMSO deuterado a temperatura ambiente, bajo las siguientes condiciones: anchura espectral de 20 ppm con 32K puntos de datos, ángulo flip de 90°, retardo de relajación 1s y resolución digital de 0.24 Hz/pt. El desplazamiento químico se calibró respecto del pico del disolvente (2,5 ppm).

**vi. Cromatografía de Permeación en Gel, GPC (o SEC)**

Para determinar el peso molecular promedio en número y su distribución, se utilizó la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC). Es una técnica de separación (fraccionamiento) y la ventaja que tiene con respecto a otras técnicas analíticas, es que se puede obtener cuantitativamente la distribución de pesos moleculares del polímero, pero relativa a un patrón, normalmente poliestireno.

Se empleó una bomba *Shimadzu LC-20AD* con un detector UV-visible detector (*Waters 2487 dual  $\lambda$  detector de absorbancia*) y un detector IR (*Waters 2410 refractómetro diferencial*), con la serie *Styragel HR de columnas (HR6-HR4-HR2)* también suministrados por *Waters* que abarcan un intervalo de pesos moleculares de entre 500 y 10 M g.mol<sup>-1</sup>. Como eluyente se empleó tetrahidrofurano (THF) a una velocidad de flujo de 1ml.min<sup>-1</sup> a 35 °C. El peso molecular de la polisulfona sintetizada se calculó con relación a patrones de poliestireno y se utilizó el *software Empower* para procesar los datos.

### 2.3 FABRICACIÓN DE NANOCOMPOSITES

Los nanocomposites se han preparado de dos formas: i) a partir del fundido mediante extrusión-inyección con nanopartículas sin modificar y modificadas con cadenas de PSU injertadas y ii) como alternativa al tratamiento superficial de las nanopartículas para una buena dispersión en la matriz de PSU, se ha utilizado la técnica de *Jet Milling* con nanopartículas sin modificar. Este segundo método está basado en el impacto de alta energía de las nanopartícula en la matriz de PSU.

#### Nanocomposites mezclados por extrusión-inyección

La etapa de mezclado se ha llevado a cabo por extrusión, técnica habitual empleada para la preparación de las mezclas poliméricas termoplásticas con diferentes aditivos, y que se espera que pueda proporcionar buena homogeneidad y dispersión de las nanopartículas de alúmina en la matriz de polisulfona. Después, con el producto extruido se fabricaron las probetas por inyección para evaluar el comportamiento mecánico y tribológico. Ambos procesos de extrusión e inyección fueron realizados en la empresa Euroortodoncia S.L. Para este trabajo se ha usado una extrusora de doble husillo (cónico) *Haake Minilab II (Thermo)* fabricada por *Thermo Electron Corporation*, los cuales pueden girar en distinto (contrarrotantes) o el mismo sentido (corrotantes)<sup>4</sup>, usando en el modo contrarrotante. En la siguiente *Figura 2. 2* se muestra la extrusora y los husillos de geometría cónica contrarrotantes de carburo de silicio empleados para el proceso de mezclado de las nanopartículas modificadas y sin modificar en la matriz de polisulfona.

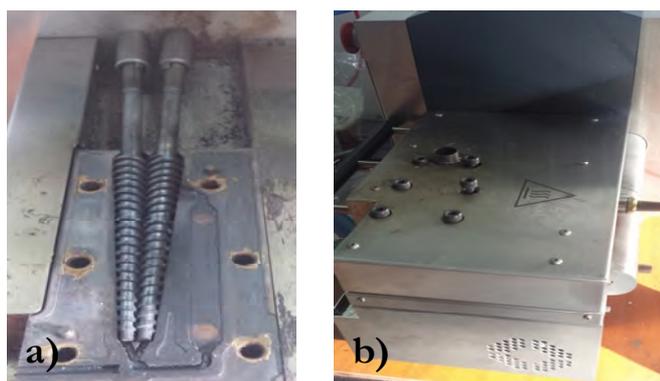


Figura 2. 2 a) Husillos geometría cónica contrarrotantes de SiC, b) Microextrusora Haake Minilab

En la preparación de las mezclas previas al proceso de micro-extrusión para la obtención de los diferentes nanocomposites se partió de la mezcla de la matriz de PSU en forma de granza con el porcentaje deseado de nanopartículas ya modificadas o sin modificar. Y se les realizó un tratamiento térmico a 150 °C, durante un mínimo de dos horas, para eliminar cualquier posible rastro de humedad retenida en los materiales antes del proceso de mezcla en fundido por micro-extrusión. Se realizó el mismo protocolo sólo con PSU para disponer de probetas que actuaran como blanco y poder estimar si la presencia de nanopartículas en la matriz y la modificación de las mismas derivaban en una mejora de la respuesta térmica y mecánica de los nanocomposites.

En la siguiente *Tabla 2. 4* se muestran las condiciones de extrusión seguidas para el mezclado de las nanopartículas en la matriz de PSU

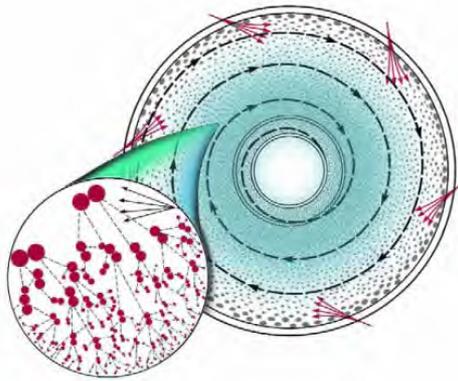
*Tabla 2. 4 Condiciones de procesado en el equipo de micro-extrusión Haake Minilab II (Thermo)*

Temperatura (°C)	Tiempo de recirculación (min)	Velocidad husillos (r.p.m)	Cantidad de muestra máxima (g)
360	10	150	5

### Nanocomposites mezclados por la técnica *Jet-Milling*-inyección

Se prepararon además nanocomposites de polisulfona con nanopartículas de  $\gamma$ -alúmina no modificada en los mismos porcentajes en peso, en seco, utilizando la técnica de “molienda de alta energía” conocido normalmente por su nombre en inglés *Jet Milling*, que puede ser utilizada a temperatura ambiente o en condiciones criogénicas. Esta técnica, básicamente lo que hace es bombardear las nanopartículas sobre la matriz polimérica. Estas nanopartículas al entrar en una cámara a gran velocidad impactan con las paredes produciéndose una rotura de los agregados y adhiriéndose sobre las partículas de polisulfona de naturaleza más blanda.

En la *Figura 2. 3* se muestra el esquema de cómo se produce la ruptura de los agregados de alúmina al chocar con las paredes de la vasija debido a las fuerzas centrífugas que se generan con el flujo de aire, donde las partículas de alúmina más grandes son arrastradas hacia la periferia de la vasija, mientras que las partículas de menor tamaño se quedan en el centro.



*Figura 2. 3 Esquema representativo de la ruptura de agregados por choques contra paredes de la vasija, realizado por la empresa Sturtevant Micronizer*

El procesado en estado sólido es un método alternativo para la fabricación de nanocomposites de matriz polimérica que utiliza altas fuerzas de cizalla y/o compresión durante el mezclado por debajo de la temperatura de fusión o transición vítrea del polímero. En la molienda de alta energía una mezcla de polímero y nanopartícula se golpea repetidamente con un impactador de metal dentro de un recipiente cilíndrico a temperatura ambiente o criogénica. En este trabajo a temperatura ambiente con esta técnica se ha conseguido dispersiones muy homogéneas con tamaños de agregados muy por debajo de la micra, que posteriormente se mostrará en el capítulo seis, y no fue necesario emplear temperaturas subambientales. El procesado con esta técnica se ha realizado en el *Rensselaer Polytechnic Institute* en Estados Unidos, en colaboración con los doctores Linda Schadler y Rahmi Ozisik.

Aunque menos versátil que el método de modificación superficial de las nanopartículas para compatibilizar la nanopartícula con la matriz polimérica, la molienda de alta energía presenta varias ventajas. Por un lado se evita tener que emplear temperaturas elevadas durante el mezclado por extrusión, donde es necesario trabajar con temperaturas de 360 °C pudiendo llegar a degradar el material y por otro y no menos importante, no exige de condiciones termodinámicas para la miscibilidad o compatibilidad entre el injerto superficial y la matriz polimérica.

El equipo empleado para incluir las nanopartículas de alúmina en la matriz polisulfona es el modelo *Sturtevant Micronizer*. En la siguiente *Figura 2. 4* se muestra una imagen del equipo *Jet Milling* empleado en este trabajo. Este proceso de repite tres veces para asegurar la

desagregación de las nanopartículas, obteniéndose finalmente un producto muy pulverulento.

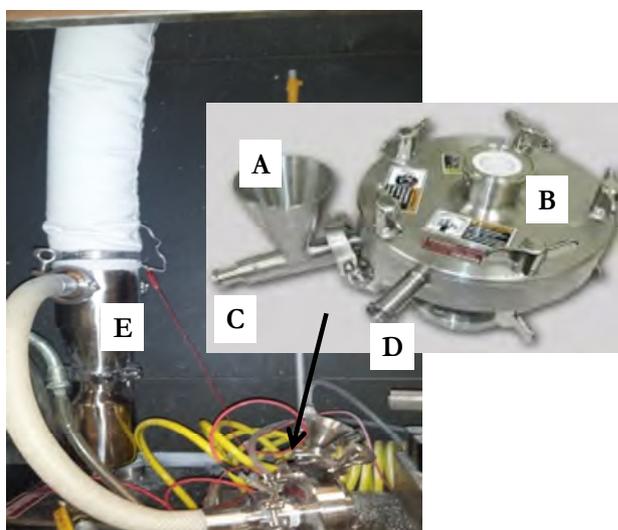


Figura 2. 4 Imagen del equipo de Jet Milling, A) Tolva de alimentación, B) Cámara de mezclado, C) y D) Entrada de aire comprimido y E) Vasija para recogida del producto

Se denomina presión *grinding* aire, a la presión que alcanza el aire dentro de la cavidad donde se produce la desagregación de las partículas y esta fue de 60 psi y presión *filling* aire, corresponde a la presión que alcanza el aire que se encarga de arrastrar la mezcla polímero/nanopartícula desde la tolva (A) a la cavidad (B), empleando una presión de 24 psi.

Se calcularon las densidades experimentales de las mezclas en polvo obtenidas tras el mezclado por molienda con un picnómetro de Helio. Estos valores se compararon con los calculados teóricamente a partir de la regla de mezclas simple,  $\rho_{NC} = \rho_{PSU} \cdot \phi_{PSU} + \rho_{NP} \cdot \phi_{NP}$ , donde  $\rho_{NC}$  es la densidad de la mezcla PSU/alúmina,  $\rho$  y  $\phi$  son las densidades y la fracción en volumen respectivamente, de la matriz de PSU y de las nanopartículas de alúmina. En la *Tabla 2. 5* se muestran los valores, el experimental y el calculado. Se incluye el valor de la matriz de PSU sin alúmina, también sometida a fuerzas de cizalla y compresión en el mezclador.

Debido a la mayor densidad de las nanopartículas, con respecto a la matriz, la densidad de los nanocompuestos resultó superior a la de la PSU virgen y proporcional al porcentaje de partículas presente, es decir, las nanopartículas tienen un efecto de contribución aditiva en la densidad final<sup>5</sup>. Siendo además estos valores prácticamente iguales a los valores teóricos estimados mediante la regla de mezclas. Esto puede estar indicando que la presencia de las nanopartículas no afecta al empaquetamiento de las cadenas de la matriz<sup>6</sup>.

Tabla 2. 5 Valores calculados de densidad teórica y experimental de las mezclas obtenidas por Jet Milling para concentraciones al 0, 0.85, 2.17 y 4.48 % en volumen de nanopartículas de alúmina

Muestra	$\phi$ (%)	$\rho_{\text{experimental}}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\rho_{\text{teórica}}$ (g.cm <sup>-3</sup> )
matriz PSU	0	1.346 ± 0.002	1.346
PSU2 AL JM	0.85	1.377 ± 0.007	1.363
PSU5 AL JM	2.17	1.399 ± 0.007	1.387
PSU10 AL JM	4.48	1.422 ± 0.003	1.427

El inconveniente de esta técnica es la obtención del producto final en forma de polvo, el cual es imposible de inyectar, por lo que es necesario transformarlo en granza. Físicamente el procesado del polvo obtenido en el proceso de molienda, es inviable inyectarlo. El tamaño tan fino del polvo hace imposible su procesado por extrusión, incluso en condiciones suaves como 300°C y tiempo de mezclado 2 minutos, el producto se degrada excesivamente. En lugar de extruir el polvo, se prepararon planchas de polímero utilizando una prensa de platos calientes que posteriormente se cortó en granza para ser inyectado finalmente. En la siguiente *Figura 2. 5* se muestran las condiciones de ensayo empleadas en este equipo, temperatura (°C) y presión (KN) frente al tiempo.

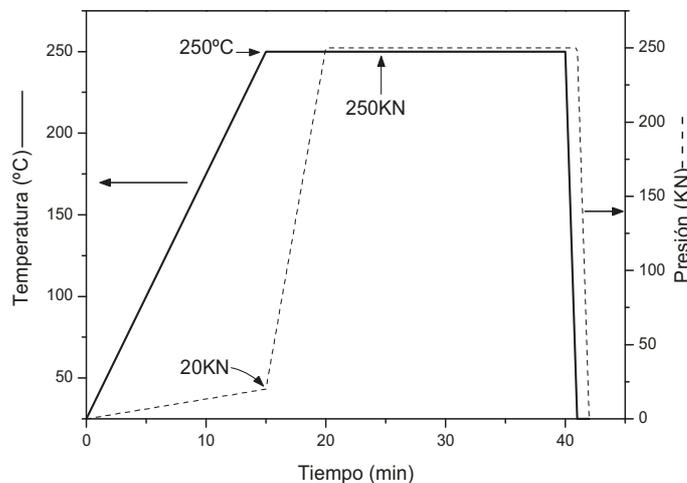


Figura 2. 5 Condiciones experimentales prensa de platos calientes (Termoconformado)

Después del mezclado, utilizando la técnica de extrusión o la técnica de *Jet Milling*, la mezcla fue inyectada en una microinyectora *Microsystem 50* (*Battenfeld*) como la que se muestra en la *Figura 2. 6* en moldes fabricados por la empresa Euroortodoncia, también mostrados en la figura, uno rectangular con dimensiones de 16×3×1 mm<sup>3</sup> para caracterización mecánica, y otro para la fabricación de probetas circulares de dimensiones 0.45×7 mm<sup>2</sup> que fueron destinadas al estudio del comportamiento tribológico.

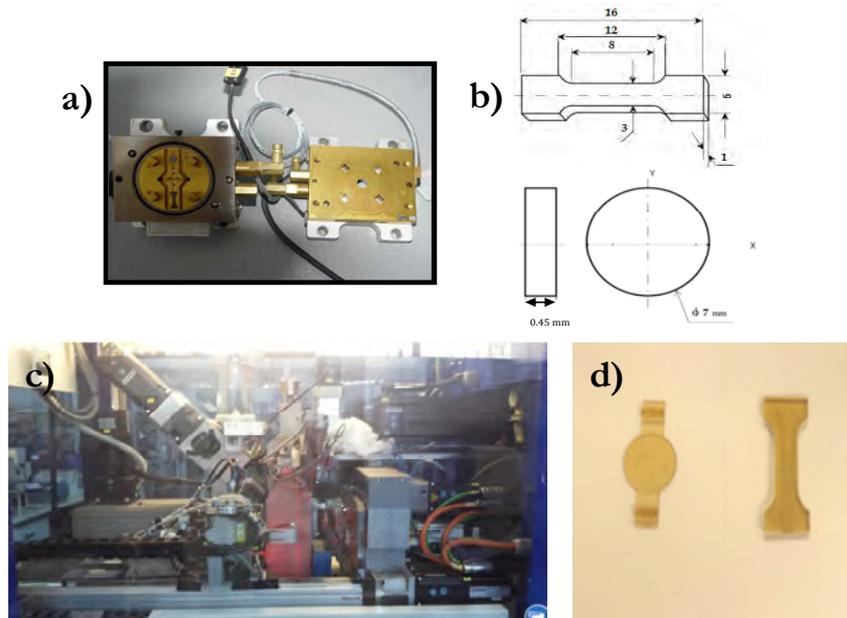


Figura 2. 6 a) y b) Desarrollo del molde para la creación de las probetas circulares y en forma de hueso para la caracterización tribológica y mecánica, c) Micro-inyectora Microsystem 50 fabricada por Battenfeld, d) imagen de dos probetas obtenidas con el molde desarrollado

En la tabla, *Tabla 2. 6* se muestran las condiciones optimizadas utilizadas para la inyección.

*Tabla 2. 6 Condiciones de procesado en el equipo de micro-inyección Microsystem 50*

Temperatura inyección husillo (°C)	Temperatura unidad de dosificación (°C)	Temperatura boquilla (°C)	Temperatura moldes (°C)	Presión de inyección (bar)	Tiempo ciclo (s)
350	345	345	135	500	27
UNIDAD DE CIERRE		UNIDAD DE INYECCIÓN			
Fuerza de cierre	20 KN	Diámetro husillo de extrusión		14 mm	
Fuerza de apertura	10 KN	Diámetro del pistón de inyección		5 mm	
Recorrido de apertura	30 mm	Presión máxima de inyección		989 bar	
Fuerza de expulsión	1 KN	Volumen teórico de inyección		530 cm <sup>3</sup>	
Carrera de los pines de expulsión	8 mm	Velocidad de carga de material		20 mm.s <sup>-1</sup>	
Tiempo de ciclo	27 s	Velocidad de inyección		200 mm.s <sup>-1</sup>	
Velocidad de giro de molde	250 mm.s <sup>-1</sup>	Presión de compactación		989 bar	
Fuerza de giro de molde	25 KN	Tiempo de enfriamiento		18 s	

Con el nanocomposite mezclado por la técnica de *Jet Milling* y una vez granceado se prepararon las probetas mediante micro-inyección en las mismas condiciones explicadas anteriormente. A continuación en la *Figura 2. 7* se muestran imágenes de las probetas finalmente obtenidas.

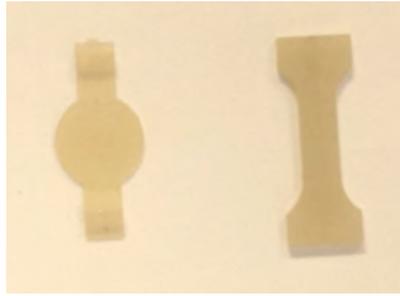


Figura 2. 7 Imagen de dos probetas obtenidas con el molde desarrollado mediante mezclado por molienda de alta energía y microinyección

Las probetas, al contrario que las obtenidas por la fabricación mediante extrusión-inyección, no son transparentes, siendo opacas de un color blanquecino.

## 2.4 EVALUACIÓN MECÁNICA DE LOS NANOCOMPOSITES

### *i. Ensayo de Tracción*

El comportamiento mecánico de los nanocomposites ha sido caracterizado mediante ensayos de tracción a temperatura ambiente. Estos ensayos se realizaron en una máquina universal *Shimadzu Autograph* con una célula de carga de 1 KN. Este tipo de ensayos son los más utilizados para determinar el comportamiento mecánico de todo tipo de materiales ya que proporciona información sobre diferentes parámetros mecánicos como la rigidez, resistencia a tracción y tenacidad del material.

El estudio se realizó ensayando 5 probetas de cada composición aplicando una velocidad de desplazamiento de  $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ , que corresponde a una velocidad de deformación de la probeta de  $9.25 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , y según la norma UNE-EN ISO 527-2 es considerada la velocidad más adecuada para medir correctamente el módulo de elasticidad en polímeros con las dimensiones de probeta tan pequeños como las empleadas en este trabajo ( $16 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ ). Previamente a los ensayos, las probetas fueron mantenidas a una temperatura de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas para eliminar tensiones residuales formadas durante el enfriamiento después de la inyección.

La *Figura 2. 8* muestra una curva experimental tensión-deformación que describe el comportamiento de la PSU durante un ensayo de tracción.

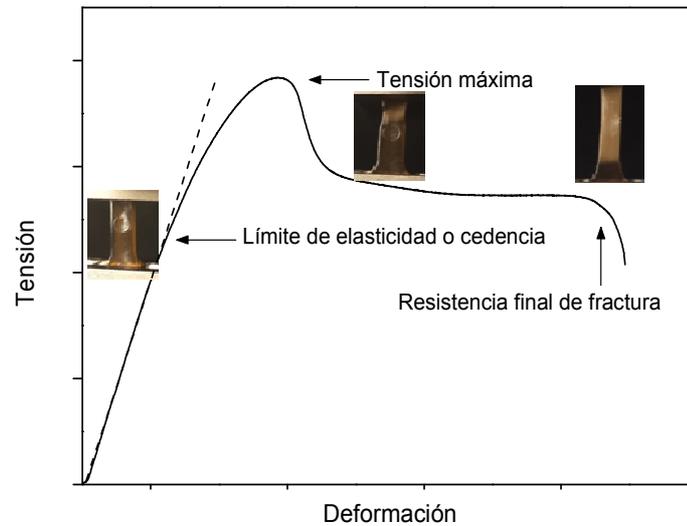


Figura 2. 8 Curva de tensión-deformación de la matriz de polisulfona

## ii. Nanoindentación

Con esta técnica se pretende caracterizar las propiedades mecánicas de los nanocomposites a escala nanométrica. Consiste en aplicar una carga del orden de micronewton ( $\mu\text{N}$ ) y medir la profundidad de penetración del indentador. El equipo empleado ha sido un *Hysitron TI900 Tribodenter Nanoindenter* que emplea un indentador Berkovich (100 nm de radio de curvatura y ángulo de  $142.3^\circ$ ). Antes de cada ensayo el equipo es calibrado primero con un disco de alúmina y posteriormente con uno de cuarzo con el fin de asegurar que los resultados obtenidos son correctos. Analizando la curva de descarga que se obtiene en el ensayo se puede calcular la dureza y el módulo reducido del nanocomposite. Las condiciones optimizadas fueron las siguientes: una carga de  $8000 \mu\text{N}$ , cargas y descargas ambas de 10 s y para obtener un promedio en cada muestra se realizaban 21 indentaciones. El proceso de pulido es una etapa fundamental para observar la estructura de un material, y así mismo es imprescindible realizarlo para poder observar las huellas que se generan durante el ensayo de nanoindentación y para la propia validez del método. Se comprobó que el ensayo era erróneo si la superficie a ensayar no era totalmente lisa obteniendo valores muy dispares e imágenes no válidas. Por este motivo se empleó un microtomo para obtener una superficie con acabado especular. En la parte inicial del ciclo de carga el material se deforma elásticamente y posteriormente a mayores ciclos la deformación será plástica. Si durante el proceso de carga el material ha sufrido plastificación, la curva obtenida para la carga será distinta a la obtenida en la descarga, y se genera una huella en la superficie del material ensayado, debido a que no se ha recuperado la deformación plástica generada, sólo la elástica. La *Figura 2. 9* muestra una curva típica en este tipo de ensayos.

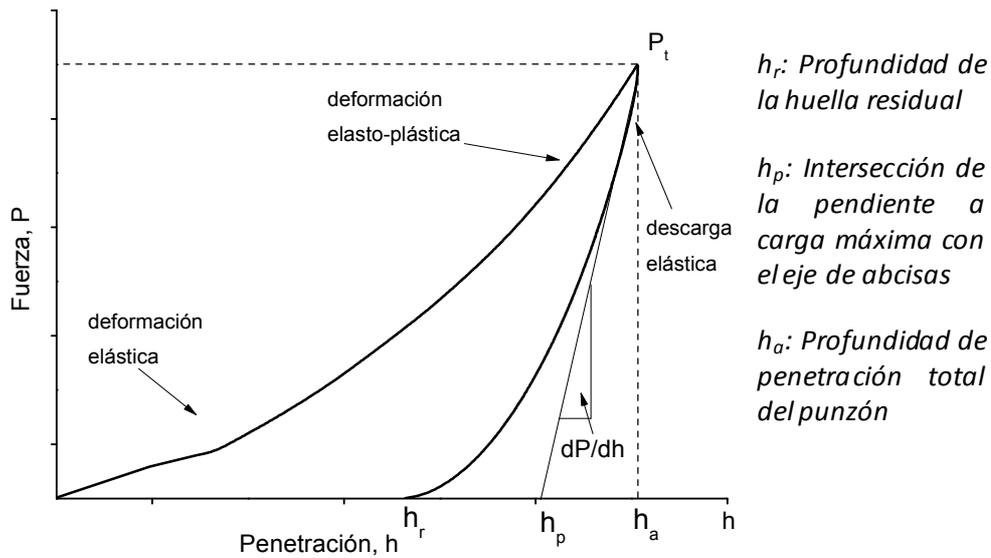


Figura 2. 9 Curva típica obtenida en un ensayo de nanoindentación de la polisulfona

Se pueden obtener dos valores directamente de esta curva, la penetración bajo carga máxima ( $P_t$ ) y que hemos llamado  $h_a$  y la penetración final que se muestra como  $h_r$ , que será obtenida cuando el indentador deja de estar en contacto con el material. Ésta corresponderá a la profundidad de la huella que quedará una vez ocurrida la recuperación elástica, es la llamada huella residual y es debida a la deformación plástica del material. Esto quiere decir que la curva de descarga no sigue una ley lineal, por lo que al retirar el indentador, la relajación elástica provoca una variación en la huella, obteniendo finalmente la penetración  $h_r$ , que será inferior a la penetración máxima.

El indentador Berkovich es el más utilizado generalmente en los ensayos de nanoindentación debido a que posee una geometría de pirámide de tres lados en la que es más fácil conseguir un vértice puntual que con una pirámide cuatro lados (Vickers), permitiendo un mejor control del proceso de indentación.

La presión media del contacto, en el momento de carga máxima ( $P$ ) coincide con el valor de la dureza.

$$H = \frac{P}{A} \quad [2. 4]$$

El área de contacto ( $A$ ) se calcula a partir de la penetración de contacto,  $h_p$

$$A = 3 \sqrt{3h_p^2 \tan^2 \theta} \quad [2. 5]$$

Donde  $\theta$  es el semiángulo del cono equivalente al indentador Berkovich, tomando el valor de  $70.3^\circ$ . Por lo que la ecuación se puede escribir como

$$A = 24.5h_p^2 \quad [2. 6]$$

Por tanto, la presión media, es decir, la dureza del material será

$$H = \frac{P}{A} = \frac{P}{24.5h_p^2} \quad [2. 7]$$

### *iii. Dureza Shore*

La dureza de un material se caracteriza a través de la resistencia que opone a ser penetrado por un cuerpo duro de geometría definida, dependiendo su valor del módulo de elasticidad y de las propiedades viscoelásticas del material. Según el tipo de penetrador, carga utilizada y velocidad de aplicación de la misma, el ensayo de dureza recibe diferentes denominaciones. Para la dureza Shore, la más común en materiales poliméricos, se utiliza un penetrador troncocónico, y se aplica una fuerza de 10 N en Shore A (elastómeros blandos) y de 50 N en shore D para los grados poliméricos más duros (termoplásticos). El equipo empleado fue un durómetro *Baxlo* y fueron realizadas 5 indentaciones por nanocomposite.

### *iv. Desgaste (PIN ON DISK)*

El estudio a desgaste de los nanocomposites se realizó mediante ensayos de *pin-on-disc* a temperatura ambiente, empleando un equipo tribómetro diseñado por *Microtest* llamado *MT/10/SCM*. Este equipo te permite estudiar los procesos de desgaste y fricción al aplicar una bola en sentido rotatorio, la cual aplica una carga normal sobre la superficie de la probeta y detecta los datos de coeficiente de rozamiento ( $f$ ) y penetración en el interior del material. En este equipo se pueden llegar a aplicar cargas normales de contacto entre dos cuerpos desde 2 hasta 20N, y al tener acoplado un dinamómetro electrónico te permite medir la fuerza de fricción y conseguir a través de un sistema de control, la adquisición y el registro de datos automatizado por un ordenador. Se analizaron las superficies de las diferentes muestras de polisulfona y polisulfona/alúmina con geometría circular desarrollados por microextrusión y microinyección.

Todos los ensayos se realizaron en las mismas condiciones, utilizando los siguientes parámetros:

- Contracuerpo (pin): bola de acero AINSI de 3 mm de diámetro

- Diámetro de huella: 1 mm
- Carga normal aplicada: 5 N
- Velocidad de giro de la muestra: 75 rpm
- Distancia total recorrida: 50 m

Los mecanismos de desgaste más habituales en polímeros se pueden reducir a tres: adhesión, abrasión y fatiga. En el mecanismo por adhesión se forma una película que se transfiere del material más blando (polímero) al más duro (metal). En el desgaste abrasivo se produce un efecto de corte o arado en la superficie del polímero por parte de las asperezas o partículas duras. Por último, cuando los polímeros se someten a un gran número de ciclos de deslizamiento, puede aparecer un mecanismo de desgaste por fatiga mediante propagación de grietas.

## 2.5 Técnicas Microscópicas

### ○ Microscopía Electrónica de Barrido, SEM

La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más empleadas en el estudio de superficies debido a su alta resolución. En este estudio se ha empleado un microscopio *Phillips XL30* para el análisis de la dispersión y distribución de las nanopartículas en la matriz de polisulfona una vez fabricados los nanocomposites.

### ○ Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo, FE-SEM

El microscopio electrónico de barrido con cañón de emisión de campo (FE-SEM) fue utilizado para estudiar las nanopartículas dispersas en la matriz de polisulfona preparadas mediante la técnica de *Jet Milling* donde por un lado se estudiaron las muestras en polvo obtenidas directamente con la técnica y por otro lado se observó la superficie de fractura (fracturadas criogénicamente) de una muestra ya inyectada, sin ningún tipo de recubrimiento.

También fue empleado para estudiar el tamaño de los aglomerados de los nanocomposites preparados por microextrusión/microinyección y poder comparar su tamaño en función de si las nanopartículas habían sido funcionalizadas o no. El microscopio empleado fue un modelo *FEI Nova NANOSEM 230* que se encuentra en el Instituto de Materiales de Madrid del CSIC.

### ○ Microscopía de Transmisión Electrónica, TEM

Se ha empleado un equipo *JEM-2010 (Rensselaer Polytechnic Institute, USA)*, que trabaja a 200 kV de potencial para la aceleración de electrones, para el estudio de la modificación de las nanopartículas de alúmina y el estudio de la dispersión de éstas una vez fabricados los nanocomposites.

○ **Microscopía Confocal de barrido por láser, LSCM**

Se estudió por microscopía confocal la dispersión de las nanopartículas de alúmina en la matriz de polisulfona y la influencia de la modificación de las nanopartículas en el tamaño de aglomerados. El equipo empleado fue un Microscopio Confocal *ZEISS LSM-5 PASCAL* equipado con un láser de Argón de 25mW con tres líneas a 458 nm, 488 nm y 514 nm y se utilizó un filtro de corte a 475 nm. En todos los casos, las imágenes fueron obtenidas con la línea a 458 nm y un objetivo *Zeiss Ultrafluar* 40x/0,6.

La característica principal de esta técnica es que detecta la luz que emiten moléculas cromóforas al ser excitadas por el haz de láser. Las imágenes finalmente obtenidas son de gran calidad debido a la presencia de una pieza en el microscopio denominada “*pinhole*” que consiste en un pequeño orificio en el filtro detector de la luz que permite obtener solo información de la región que se está enfocando, derivando en imágenes de gran calidad y resolución.

En este trabajo de tesis se ha empleado esta técnica pero sin hacer uso de moléculas excitables ya que mediante esta técnica se pueden obtener imágenes de materiales opacos, como la alúmina, mediante la reflexión del láser contra el material. En este caso, lo que se detecta es la luz que se refleja en la superficie de la nanopartícula de alúmina, de idéntica longitud de onda a la radiación incidente. Como los ángulos de incidencia y reflexión no coinciden, podemos obtener las imágenes sin utilizar marcadores fluorescentes.

## 2.6 BIBLIOGRAFÍA

1. Malucelli, G., Palmero, P., Ronchetti, S., Delmastro, A. & Montanaro, L. Effect of various alumina nano-fillers on the thermal and mechanical behaviour of low-density polyethylene-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. *Polym. Int.* **59**, 1084–1089 (2010).
2. Poźniak, G., Krajewska, B. & Trochimczuk, W. Urease immobilized on modified polysulphone membrane: Preparation and properties. *Biomaterials* **16**, 129–134 (1995).
3. Dizman, C., Ates, S., Torun, L. & Yagci, Y. Synthesis, characterization and photoinduced curing of polysulfones with (meth)acrylate functionalities. *Beilstein J. Org. Chem.* **6**, 1–7 (2010).
4. Brent, L. & JR, J. Principles of extrusion cooking technology: single- and twin-screw extruders. *Adv. Extrus. Technol.* 73–83 (1999).
5. Cornelius, C. & Marand, E. Hybrid inorganic–organic materials based on a 6FDA–6FpDA–DABA polyimide and silica: physical characterization studies. *Polymer (Guildf)*. **43**, 2385–2400 (2002).
6. Cornelius, C. J. & Marand, E. Hybrid silica-polyimide composite membranes: gas transport properties. *J. Memb. Sci.* **202**, 97–118 (2002).

---

## Capítulo 3: Funcionalización de nanopartículas de alúmina

---



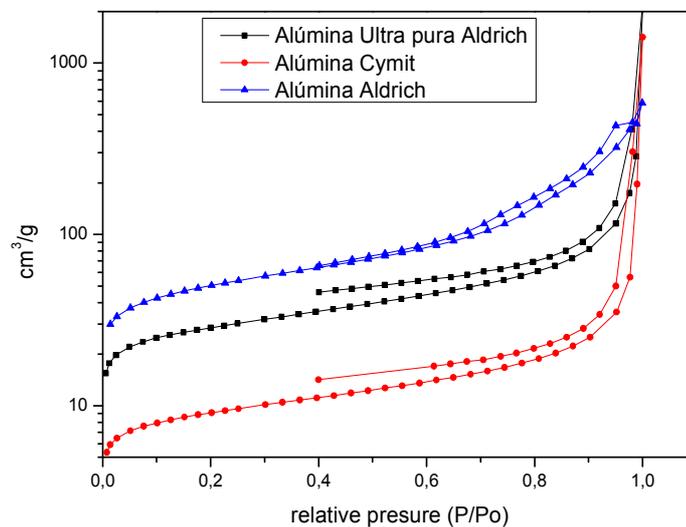
En este capítulo primeramente se presenta el estudio realizado sobre las nanopartículas de alúmina empleadas en este trabajo de tesis. Después se describen las dos vías seguidas para la funcionalización de su superficie, las cuales conllevan el uso de un silano y de un isocianato.

### 3.1 NANOPARTÍCULAS DE ALÚMINA

#### 3.1.1 Elección de las nanopartículas de alúmina

Inicialmente se partió de tres tipos de nanopartículas de alúmina con distintas características físicas y procedentes de varias casas comerciales (Aldrich y Cymit). Para poder escoger la alúmina que mejor se adecuaba a nuestro trabajo se realizó una funcionalización superficial aplicando el mismo protocolo a las tres clases de alúmina con intención de seleccionar la que diera mejor rendimiento.

Antes de proceder con el estudio de reactividad será necesario conocer el área específica de cada tipo de nanopartícula de alúmina para establecer correctamente las cantidades iniciales necesarias para realizar la síntesis. Como ya se ha explicado en el capítulo anterior, el área específica se extrae del análisis de las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K obtenidas por el método BET. En la siguiente *Figura 3. 1* se muestra la representación gráfica de las isothermas obtenidas para cada alúmina.



*Figura 3. 1 Curvas obtenidas por BET de las distintas alúminas*

En la *Tabla 3. 1* aparecen los valores obtenidos de área específica junto con las áreas y volúmenes de los microporos. Se comprueba que las nanopartículas de Aldrich poseen áreas específicas muy superiores en comparación con las nanopartículas de alúmina de la casa

comercial Cymit. Sin embargo, respecto a las áreas de los microporos, las nanopartículas de Cymit y las nanopartículas denominadas “Alúmina Aldrich” muestran valores muy semejantes y lo mismo ocurre cuando se comparan los volúmenes de los microporos, obteniendo valores superiores para la “Alúmina Ultra pura Aldrich” en ambos valores.

Tabla 3. 1 Valores obtenidos por análisis BET de las distintas alúminas

Alúmina	Área específica (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Área de Microporo (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volumen de Microporo (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
Alúmina Ultra pura Aldrich	100.46	19.67	0.0088
Alúmina Cymit	31.90	6.16	0.0028
Alúmina Aldrich	181.66	8.60	0.0022

Una vez conocido el valor del área específica de cada tipo de alúmina se realizó la funcionalización de las nanopartículas con 4,4'-Diisocianato de difenilmetano (MDI), uno de los agentes modificadores empleados en este trabajo. El proceso seguido para esta modificación se explica de manera completa en el apartado de la funcionalización de la superficie de las nanopartículas con un diisocianato en este mismo capítulo. En esta parte del capítulo simplemente se ha realizado una comparación de los rendimientos obtenidos para cada tipo de alúmina. En la *Figura 3. 2* se muestran los termogramas en atmósfera de aire obtenidos para cada síntesis.

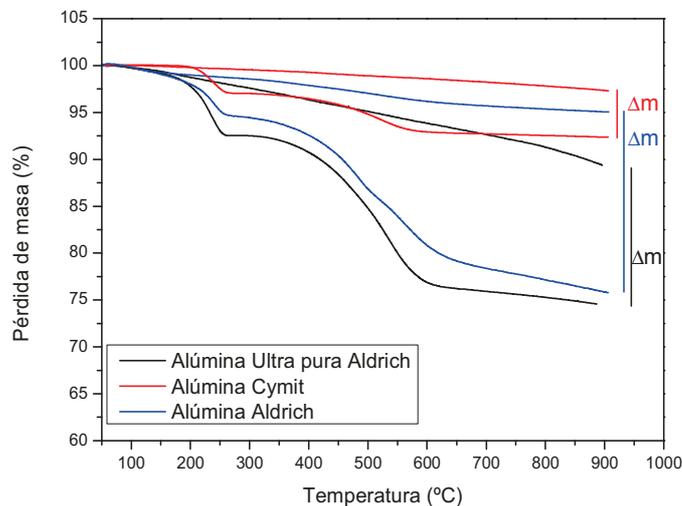


Figura 3. 2 Termogramas de injerto de MDI en la superficie de las nanopartículas de alúmina en atmósfera de aire

Mostrando los valores de porcentaje de injerto que se ha logrado en cada una de las nanopartículas en la siguiente *Tabla 3. 2*.

Tabla 3. 2 Porcentaje de injerto de MDI en la superficie de las nanopartículas de alúmina

Alúmina	$\Delta m$ (%)
Alúmina Ultra pura Aldrich	14.8
Alúmina Cymit	5.0
Alúmina Aldrich	19.2

Analizando los resultados se comprueba que la densidad de injerto ( $\sigma$ ) ha resultado superior para las alúminas suministradas por la casa comercial Aldrich, siendo ligeramente mayor el valor para “Alúmina Aldrich”.

Con intención de poder justificar las diferencias obtenidas en la funcionalización de las diferentes nanopartículas, éstas fueron caracterizadas por diversas técnicas. Se analizaron los espectros infrarrojos (m-FTIR) de cada una de ellas y no se observaron señales diferentes. Respecto al valor del punto isoeléctrico, los valores obtenidos se encontraban entre 8 y 9 eV para los tres tipos de alúmina. Finalmente las muestras fueron analizadas por difracción de rayos X (DRX) y por análisis termogravimétrico (TGA) en atmósfera de aire. Respecto a las estructuras cristalinas no encontramos grandes diferencias; las nanopartículas de la casa Aldrich son mayoritariamente gamma con mezcla de alfa, y las nanopartículas suministradas por Cymit son gamma con mezcla de delta. Por tanto, los tres tipos de nanopartículas presentan la estructura gamma que es la más comúnmente empleada como agente de refuerzo, gracias a su buen balance de propiedades<sup>1</sup>.

Por TGA se comprobó que mientras los dos tipos de nanopartículas de alúmina proporcionadas por Aldrich llegaban a perder entre 5-10 % en peso de masa, para las nanopartículas Cymit la pérdida era inferior al 3%, lo que puede estar indicando que el número de OH superficiales susceptibles de ser modificados, en este caso con un isocianato, es muy bajo para la alúmina Cymit, justificándose así el motivo de haber obtenido una modificación superficial con tan bajo rendimiento.

Finalmente se eligió trabajar con las nanopartículas “Alúmina Aldrich” por su alto rendimiento en el proceso de funcionalización. A continuación se presenta los resultados de la caracterización de las nanopartículas de alúmina, denominada a partir de ahora  $\gamma$ -alúmina, por ser la fase predominante.

### 3.1.2 Caracterización de las nanopartículas de $\gamma$ -alúmina

#### *i. Espectroscopía infrarroja en el rango medio, m-FTIR*

A continuación, en la *Figura 3. 3* se muestra el espectro infrarrojo en el rango medio de las nanopartículas, exponiendo la asignación de las señales que se encuentran en este tipo de

cerámicos. Las señales encontradas por encima de  $3000\text{ cm}^{-1}$  y a  $1634\text{ cm}^{-1}$ , indican presencia de grupos OH en la superficie de las nanopartículas, así como la posible presencia de agua fisisorbida. Por último la señal intensa por debajo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  se debe a la vibración del enlace Al-O.

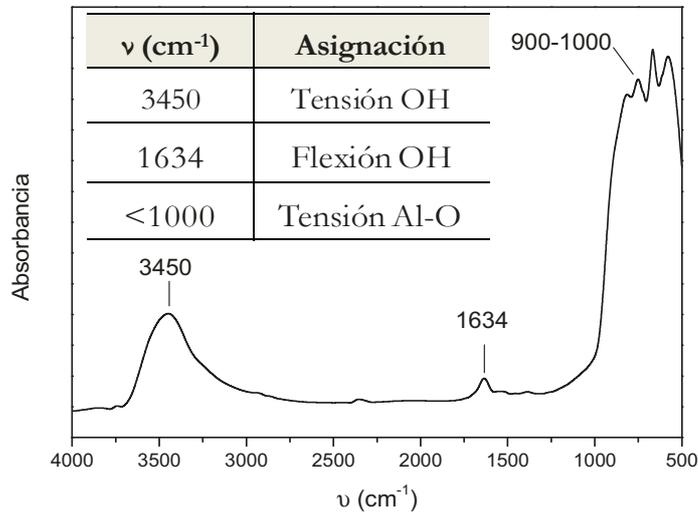


Figura 3. 3 Espectro (*m*-FTIR) de las nanopartículas de  $\gamma$ -alúmina

**ii. Difracción de Rayos X, DRX**

En la siguiente Figura 3. 4, se muestra el difractograma de la alúmina que fue obtenido en las condiciones de medida especificadas en el capítulo 2, donde se observan unos picos anchos que confirman el tamaño nanométrico de las nanopartículas de alúmina<sup>2</sup>.

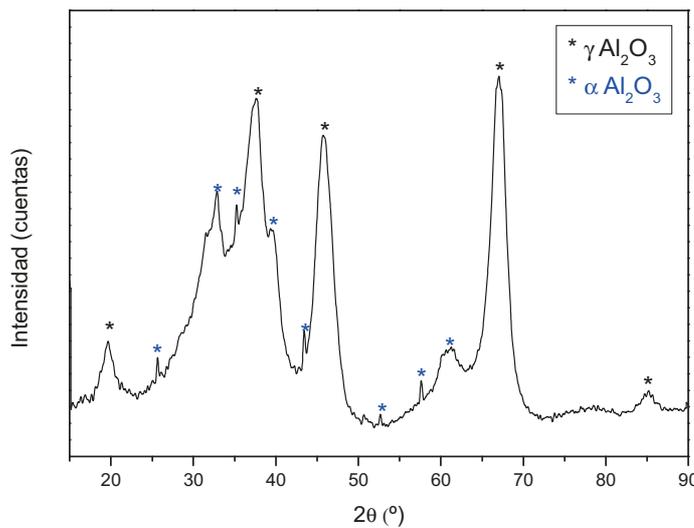
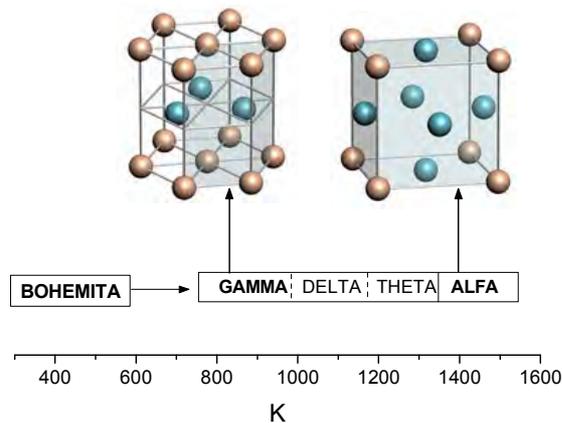


Figura 3. 4 Difracción de Rayos X de las nanopartículas de  $\gamma$ -alúmina

Se compararon las señales con los patrones de la base de datos de *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)* comprobándose que la mayoría de los picos se asignaban a la estructura  $\gamma$ -alúmina (fichas JCPDS nº 00-029-0063 y 00-002-1421) confirmándose la información suministrada por Aldrich. Pero se vio la presencia de pequeñas señales que se ajustaban perfectamente a  $\alpha$ -alúmina llamada también corindón (fichas JCPDS nº 01-074-1081 y 00-036-0149).

La obtención de las diferentes estructuras cristalinas de la alúmina dependerá del tratamiento térmico que sea aplicado, *Figura 3. 5*. Si el producto de partida, la bohemita, es sometida a temperaturas superiores a 800 K adquirirá una estructura cristalina en forma  $\gamma$ -alúmina (estructura cristalina cúbica centrada en las caras (CCC)), pero si se aumenta la temperatura y es calcinada por encima de 1400 K entonces se obtiene el corindón o  $\alpha$ -alúmina (estructura cristalina hexagonal compacta (HC)).



*Figura 3. 5 Esquema teórico de la degradación térmica de la Bohemita hasta 1600 K para la obtención de las diferentes estructuras cristalinas de la alúmina*

Existen varias metodologías para estimar el tamaño cristalino de las partículas, de las cuales cabe destacar los métodos de Scherrer, Williamson-Hall y Warren-Averbach, todos ellos basados en el ensanchamiento de los máximos de intensidad de difracción de rayos X. En este estudio se ha aplicado el método de Scherrer, ecuación [3.1], el cual supone que la presencia de imperfecciones es despreciable o inexistente y que el ensanchamiento de los perfiles de difracción se debe exclusivamente al tamaño cristalino, siendo esta ecuación aplicable para intervalos de tamaño desde 5 nm hasta 200 nm.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad [3. 1]$$

Donde:

L: Tamaño del cristal (Å)

$\beta$ : Anchura del pico máximo de difracción en radianes

$\lambda$ : Longitud de onda de la radiación incidente (1.54 Å)

K: Constante de Scherrer que depende de la morfología de la partícula (0.89)

$\theta$ : Ángulo de Bragg del pico considerado

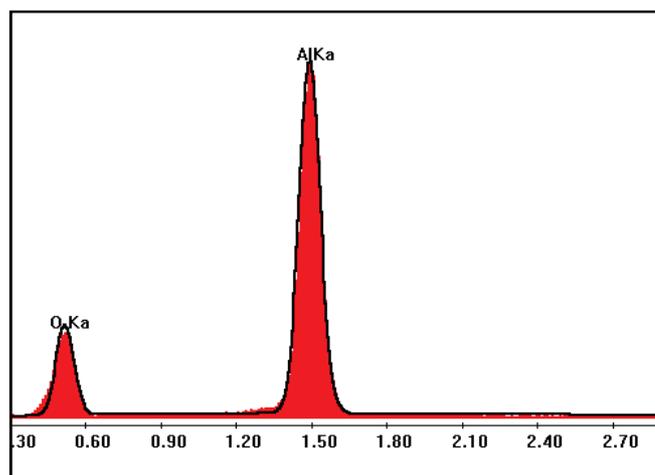
Con esta expresión se ha estimado un tamaño de cristal en torno a  $7.47 \text{ nm} \pm 0.07 \text{ nm}$ .

### *iii. Medida de densidad*

Se midió la densidad de la  $\gamma$ -alúmina empleando un picnómetro de helio y se obtuvo una densidad de  $3.29 \text{ g.cm}^{-3} \pm 0.06$ . Este valor obtenido es algo inferior al valor reportado por varios autores cuando estiman la densidad teórica de la alúmina<sup>3-5</sup>, indicando un valor entre  $3.90\text{-}3.98 \text{ g.cm}^{-3}$ . Este resultado puede deberse a que la estructura cristalina gamma de nuestra partícula puede ser vista como la de una espinela con defectos, la cual será menos densa por ejemplo que el corindón.

### *iv. Microscopía Electrónica de Barrido, SEM*

En ocasiones, en las nanopartículas de alúmina de origen comercial se pueden encontrar trazas de diferentes metales como silicio o carbono, por este motivo se realizó un análisis elemental en un microscopio SEM, y se comprobó la pureza de las nanopartículas, *Figura 3.6*.

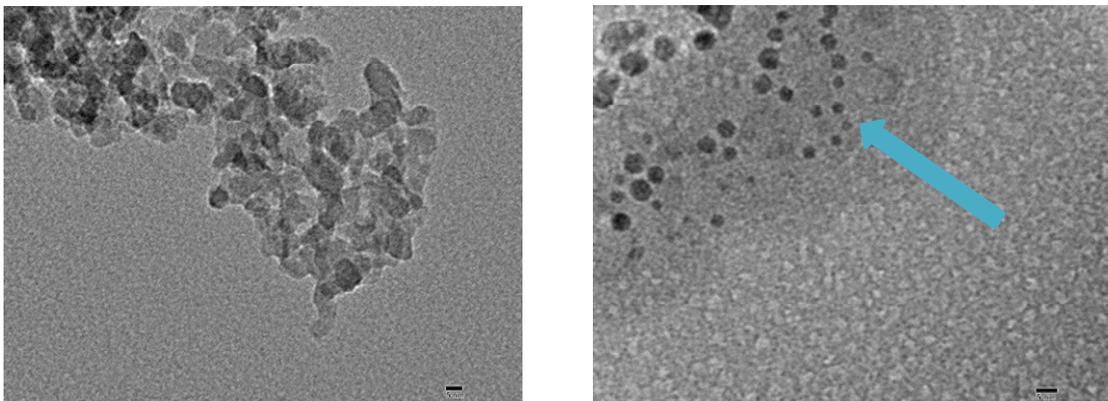


*Figura 3.6 Análisis elemental de las nanopartículas  $\gamma$ -alúmina por SEM*

**v. Tamaño de partícula por Microscopía de Transmisión Electrónica, TEM**

Fueron estudiadas las nanopartículas por microscopía de transmisión electrónica (TEM) con intención de confirmar el tamaño de las mismas y su distribución. La metodología de preparación de las nanopartículas fue la siguiente:

Las muestras fueron dispersadas en acetona y sometidas a sonicación durante media hora. Posteriormente con ayuda de una pipeta se depositó una gota en una malla de cobre (*grid*) con base de carbono que impide la pérdida de la nanopartícula entre los huecos de la rejilla y se esperó un par de horas hasta eliminación completa del disolvente. En la *Figura 3. 7* se muestran dos imágenes de las nanopartículas de alúmina. La imagen de la izquierda confirma que a pesar de ser sometidas a sonicación, las nanopartículas de partida se mantenían aglomeradas y era muy difícil poder estimar el tamaño de las mismas. Para poder confirmar el tamaño real, se tomaron nanopartículas funcionalizadas con cadenas de PSU, las cuales ya no se encontraban formando aglomerados y se eliminó el recubrimiento orgánico haciendo incidir el haz de láser sobre la muestra durante varios minutos. De esta manera se pudo observar el tamaño real de las nanopartículas, tal y como se muestra en la imagen de la derecha. Una vez obtenida la imagen y con ayuda de un programa informático como *ImageJ* se pudo calcular una distribución de tamaños de estas nanopartículas, que fue de  $5.13 \pm 1.03$  nm, valor muy próximo al calculado mediante difracción de rayos X ( $7.47 \text{ nm} \pm 0.07 \text{ nm}$ ).



*Figura 3. 7 Imágenes TEM de las nanopartículas de  $\gamma$ -alúmina a 5 nm, la imagen de la izquierda corresponde a la alúmina de partida, la imagen de la derecha corresponde a la alúmina una vez eliminado el recubrimiento orgánico*

**vi. Análisis termogravimétrico, TGA**

Se ha estimado la cantidad de grupos hidroxilo por  $\text{nm}^2$  que se encuentran en la superficie de las nanopartículas de alúmina mediante termogravimetría en atmósfera de aire y aplicando la siguiente expresión reportada por Kujawa<sup>6</sup>.

$$n[OH.nm^{-2}] = \left( \frac{2[WL(T_o) - WL(T_{final})]}{100.M_{H_2O}} \right) \left( \frac{N_A}{S_{BET}} \right) \quad [3.2]$$

Donde:  $WL(T_o)-WL(T_{final})$  es la pérdida de masa entre  $T_o= 400$  °C y  $T_{final} = 900$  °C,  $M_{H_2O}$  es la masa molar del agua,  $N_A$  es el número de Avogadro y  $S_{BET}$  es el área específica de las nanopartículas medido previamente por el análisis de las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K obtenidas por el método BET. Mediante esta expresión se ha calculado la presencia de 10.44 OH.nm<sup>-2</sup>. Abboud<sup>7</sup> calcula intervalos de densidad de grupos OH en las superficies desde 6 hasta 20 OH.nm<sup>-2</sup> pero explica que el número de OH asumidos que se puede encontrar en la superficie de estas nanopartículas se encuentra entre 2.4 y 4.2 OH.nm<sup>-2</sup> y que el hecho de medir una densidad superior se debe a que mediante la técnica de termogravimetría, no es posible distinguir entre los OH presentes en la superficie de las nanopartículas, los cuales serán susceptibles de ser modificados, de los hidroxilos que se encuentran en los poros y que no intervendrán en los procesos de modificación superficial de las nanopartículas. Para comprobar la veracidad de esta afirmación se buscaron estudios en los que se emplearan nanopartículas de alúmina para confirmar las densidades de grupos hidroxilo que eran calculados por termogravimetría. Gupta<sup>3</sup> calculó este valor para nanopartículas  $\gamma$ -alúmina con un área específica de 130 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> y obtuvo una densidad por termogravimetría de 12.5 OH.nm<sup>-2</sup>, incluso Pesek<sup>8</sup> realizó un exhaustivo estudio basado en distintas alúminas e indicó valores de hasta 15 OH.nm<sup>-2</sup>. Por lo que no se puede afirmar el número exacto de OH susceptibles de reaccionar que tendrán nuestras nanopartículas de alúmina, pero consideraremos un intervalo entre 2.4 y 4.2 OH.nm<sup>-2</sup> para los diversos cálculos que haya que realizar.

### 3.1.3 Estabilidad de las suspensiones

Una vez caracterizada la nanopartícula, se realizó un estudio de estabilidad en el tiempo por DLS en los diferentes disolventes empleados para ambas vías de funcionalización (NMP y Tolueno). Siempre es problemático trabajar con partículas de tamaño de escala nano, por su tendencia a la formación de aglomerados<sup>9-11</sup> debido a las fuerzas de atracción que sufren las partículas cuando se trabaja en esta escala de tamaño. Ser capaces de obtener un estado de dispersión óptimo conlleva un gran trabajo con la elección de una estrategia adecuada que pasa por la realización de un estudio sistemático de los diferentes disolventes que se van a utilizar durante las síntesis de las partículas funcionalizadas.

El objetivo es encontrar un disolvente que además de formar suspensiones de alúmina estables en el tiempo sea capaz de solubilizar la polisulfona. En primer lugar se realizó un estudio en un medio acuoso, ya que es donde se forman las dispersiones de alúmina más estables, para tener un punto de referencia. Se preparó una suspensión acuosa al 1% en peso de alúmina y acidificada a un pH de 3 con ácido fórmico, la cual fue sonicada durante 180 minutos antes de realizar medidas de dispersión de luz (DLS). La dispersión de

nanopartículas en medio acuoso y acidificada con ácidos carboxílicos es un buen método para la obtención de suspensiones estables en agua<sup>12</sup>. Esto se debe a la elevada carga superficial que genera la estabilización de la suspensión por repulsión electrostática, en torno a 60 mW tal como reporta Das<sup>13</sup> en su estudio con nanopartículas de alúmina. Valor muy próximo a 54 mW que mostró nuestra suspensión.

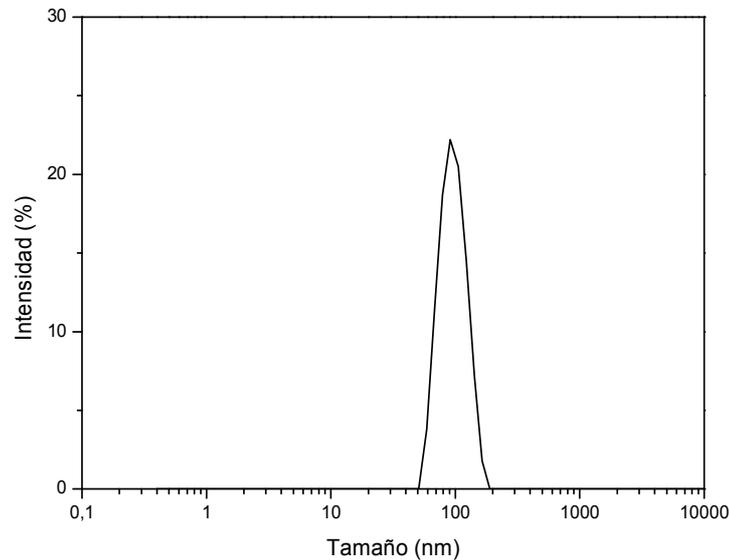


Figura 3. 8 Diámetro hidrodinámico medio de nanopartículas de  $\gamma$ -alúmina en medio acuoso y acidado ( $pH = 3$ )

La distribución de tamaños es relativamente monodispersa y con un diámetro hidrodinámico medio de 100 nm tal y como se observa en la *Figura 3. 8*.

En la *Figura 3. 9* se muestra un esquema teórico que justifica la obtención de un diámetro superior al medido por TEM o por DRX. A pH ácido la alúmina presenta un potencial ( $\zeta$ ) distinto de cero lo que asegura la presencia de carga superficial en las partículas por la creación de una capa de iones polares de carga positiva a su alrededor<sup>14</sup>, dotando a las partículas de estabilidad mediante repulsión electrostática y por tanto asegurando la estabilidad de las partículas en el tiempo, adquiriendo el potencial  $\zeta$  un valor positivo debido a que las partículas se cargan positivamente gracias a la protonación de los grupos aluminol (AlOH) anfóteros que resultan de la hidratación de su superficie<sup>15</sup>.

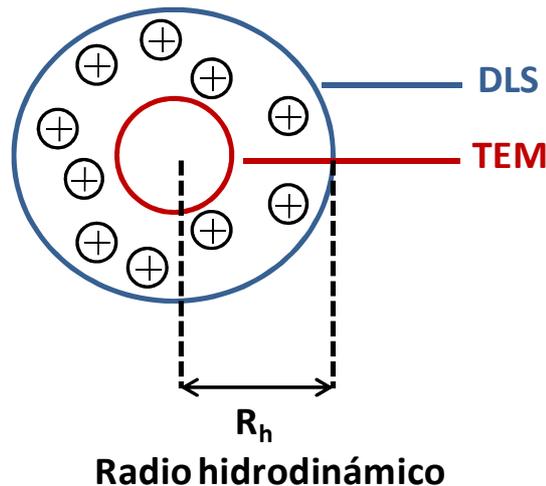


Figura 3. 9 Esquema teórico del radio hidrodinámico de una nanopartícula a pH ácido

### 1. Dispersión de las nanopartículas en NMP y en Tolueno

Tras realizar una búsqueda bibliográfica se encontró información sobre la capacidad dispersante de NMP respecto a la alúmina<sup>16</sup>. Así que se estableció el protocolo más adecuado de dispersión y se estudió la estabilidad de las suspensiones preparadas mediante DLS. Tras varias pruebas de dispersión finalmente se estableció el siguiente protocolo.

Se preparó una suspensión al 1% en peso de alúmina en NMP agitándose magnéticamente a 900 rpm durante 10 minutos, se sometió a sonicación en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos y finalmente se utilizó un equipo de cavitación otros 25 minutos, en este caso sin introducir directamente la punta metálica que genera la cavitación debido a que se sospechaba que partes de la punta metálica que produce la alta sonicación podían ser arrancadas debido al poder altamente abrasivo de la alúmina, provocando que la suspensión adquiriera una tonalidad grisácea. Tras realizar este protocolo, se estudió su estabilidad en el tiempo por dispersión dinámica de luz (DLS). En la *Figura 3. 10* podemos ver la evolución de los diámetros hidrodinámicos de las nanopartículas desde los 10 minutos hasta los 900 minutos (15 h) mostrándose también imágenes tanto de la suspensión inicial como de la suspensión final, comprobándose que ésta se mantiene macroscópicamente estable a lo largo del tiempo. Si bien es cierto que a partir de 280 minutos empieza a haber presencia de aglomerados.

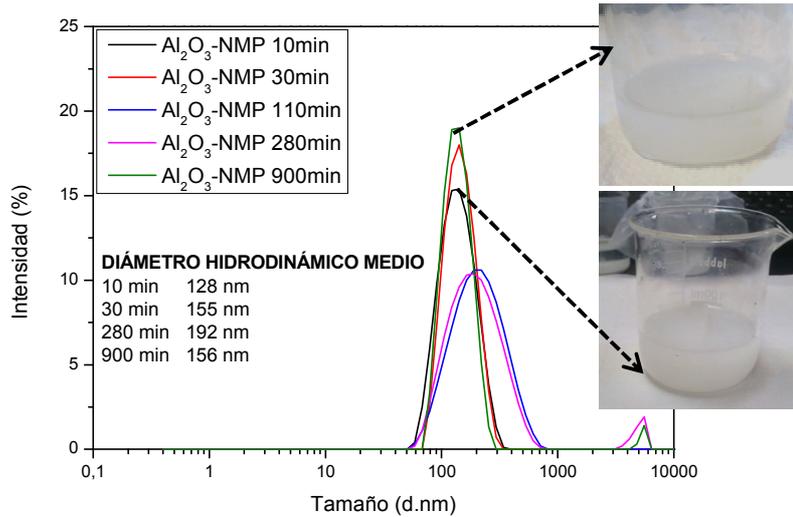


Figura 3. 10 Estabilidad en el tiempo de la suspensión alúmina/NMP e imágenes tomadas a tiempos 10 y 900 min

Se realizó el mismo estudio de dispersión empleando tolueno como medio dispersante, ya que era el otro disolvente también utilizado en este trabajo de tesis como medio orgánico en la modificación de las nanopartículas. A continuación, en la Figura 3. 11, se muestra la estabilidad de las nanopartículas en el tiempo, donde nuevamente se incluyen imágenes de la suspensión a los 10 minutos y a los 1140 minutos (19 horas). Se confirma la estabilidad macroscópica de la suspensión a lo largo del tiempo. De nuevo se evidencia la aparición de aglomerados, en este caso a partir de 120 minutos.

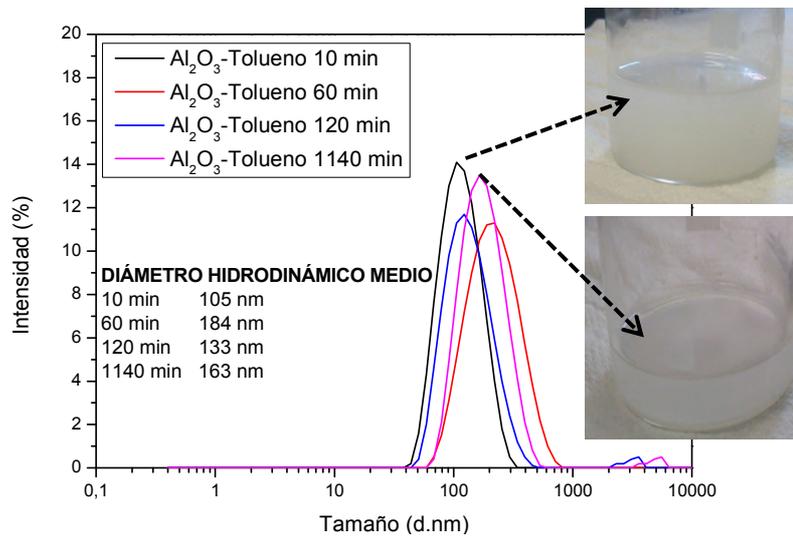


Figura 3. 11 Estabilidad en el tiempo de la suspensión alúmina/tolueno e imágenes tomadas a tiempos 10 y 1140 min

Con este estudio mediante DLS queda demostrado que las suspensiones se mantienen estables a lo largo de los diferentes procesos de funcionalización con ambos disolventes. Los valores medios de diámetros hidrodinámicos medidos son elevados si los comparamos a los tamaños observados por TEM, que estaban en torno a 5 nm. Ya hemos explicado el efecto de la carga superficial que se genera pero además debemos explicar que tal y como se ha observado por la misma técnica microscópica, las nanopartículas de alúmina inicialmente están formando grandes aglomerados y hasta que no son injertadas las cadenas de polisulfona no ha sido posible confirmar el tamaño real de las mismas mediante microscopía TEM.

### 3.2 FUNCIONALIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE $\gamma$ -ALÚMINA

La metodología seguida para el anclaje de las cadenas de PSU a la superficie de la nanopartícula, requiere una previa funcionalización de las nanopartículas de alúmina, con un grupo adecuado susceptible a reaccionar con un grupo terminal en la cadena de PSU. Dos estrategias fueron elegidas: un grupo vinil a través de la silanización con Trimetoxivinilsilano (VTMS) y un grupo isocianato, el 4,4'-Diisocianato de difenilmetano (MDI). En la primera, la cadena de PSU fue funcionalizada con un grupo azida, para a través de la 1,3 dipolar cicloadición obtener la cadena de PSU anclada covalentemente a la superficie. En la segunda estrategia, el grupo isocianato, reacciona directamente con el grupo hidroxilo terminal de la cadena de PSU.

A continuación, se muestra la vía seguida con el silano. Se describirá la funcionalización de la superficie de las nanopartículas con VTMS y seguidamente se expondrá la caracterización que se realizó sobre el producto obtenido, para confirmar el éxito de la modificación y la presencia de grupos vinil, empleando las técnicas de FTIR, ATR, Raman, XPS, TEM y TGA.

Por último se explicará la funcionalización a través de grupos isocianato (MDI) y se mostrarán los resultados observados en la caracterización de las nanopartículas funcionalizadas. Esta caracterización incluye las técnicas de FTIR, ATR, Raman, TEM y TGA.

#### 3.2.1. Trimetoxivinilsilano (VTMS)

La funcionalización de las nanopartículas de alúmina con VTMS fue desarrollado siguiendo el protocolo de Gupta<sup>3</sup> y Tsubokawa<sup>17</sup> para silanos. En la *Figura 3. 12* se muestra el proceso de síntesis de la silanización de las nanopartículas. Antes de la funcionalización, las nanopartículas de alúmina fueron secadas en una estufa de vacío a 150 °C durante 2 horas

para eliminar la presencia de posibles trazas de agua fisisorbida en la superficie de las nanopartículas. Entonces, bajo atmósfera de nitrógeno, se inyectaron 6 ml de VTMS en una suspensión de 1 g de alúmina en un volumen de 100 ml de tolueno anhidro. Esta mezcla fue agitada a 90 °C durante 24 horas. La utilización de disolventes anhidros y atmósfera de nitrógeno era necesaria para evitar la homopolicondensación de los grupos metoxi de la molécula de silano y formación de puentes siloxano por presencia de humedad. Tras completarse la síntesis, la mezcla fue enfriada a temperatura ambiente y la alúmina modificada fue aislada centrifugando a 3000 rpm durante 5 minutos. Estas nanopartículas fueron centrifugadas y lavadas varias veces con tolueno para eliminar el silano que no había reaccionado. Una vez recuperadas las nanopartículas funcionalizadas fueron secadas en una estufa de vacío durante 3 horas y a 100 °C.

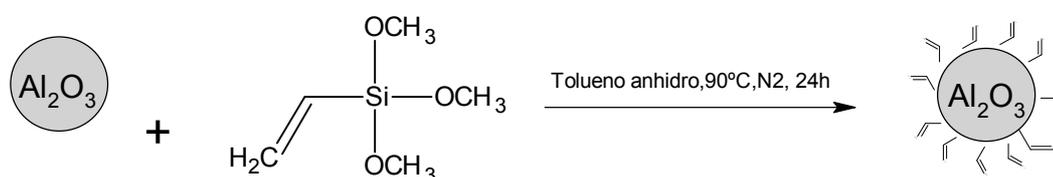


Figura 3. 12 Esquema del proceso de silanización de la nanopartícula de  $\gamma$ -alúmina a partir de VTMS

Los silanos se utilizan comúnmente para generar sitios reactivos en las superficies de las nanopartículas en el campo de los polímeros, como un agente de acoplamiento, por los buenos resultados que ofrecen. Existen varios trabajos sobre la silanización de partículas inorgánicas para posteriormente injertar cadenas de polímero, como el estudio reportado por Wahlander<sup>18</sup> donde nanopartículas de alúmina fueron silanizadas para injertar poli(n-butyl acrilato), el trabajo de Gupta<sup>3</sup> en el que injertó silicona en la superficie silanizada de la alúmina, o Tsubokawa<sup>17</sup> que injertó acrilamida en sílice previamente silanizada.

En este estudio, la funcionalización de la superficie de las nanopartículas se llevó a cabo con un silano bifuncional en el que el grupo de cola es el grupo de anclaje por el que el silano se injerta en la superficie de óxido de metal y el grupo de cabeza es un fragmento de vinilo que permanece en la superficie. Estos grupos vinilo proporcionan numerosos sitios reactivos en la superficie de la alúmina, dando lugar a cadenas de polímero unidos covalentemente.

#### *i. Espectroscopía infrarroja en el rango medio, m-FTIR*

En la Figura 3. 13 se muestran los espectros de infrarrojo tanto de la alúmina de partida como de la alúmina silanizada asignando las señales observadas en la Tabla 3. 3 . Con un círculo rojo se resaltan las señales asignadas a los dobles enlaces.

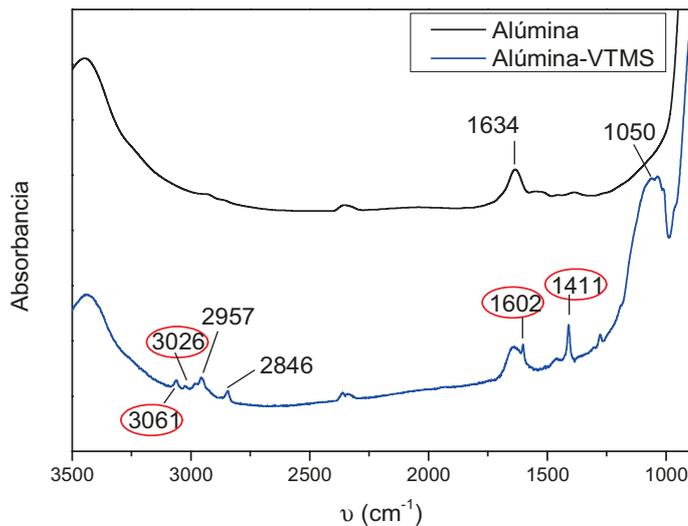


Figura 3. 13 Espectro *m*-FTIR de la alúmina inicial y alúmina silanizada

Tras el proceso de funcionalización, la aparición de nuevos picos demuestra la presencia de materia orgánica, por el injerto de moléculas de silano sobre la superficie de las nanopartículas. Los picos del silano a 2957  $\text{cm}^{-1}$  y 2846  $\text{cm}^{-1}$  son característicos de la vibración por tensión  $\text{-C-H}$  y la vibración por tensión del grupo  $\text{-O-CH}_3$ , respectivamente. Los picos a 3061  $\text{cm}^{-1}$  y 3026  $\text{cm}^{-1}$  se deben a la vibración  $\text{-C=C-H}$  simétrica y asimétrica de estiramiento, respectivamente. El pico observado a 1602  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a la tensión del grupo  $\text{-C=C}$ , la señal observada a 1411  $\text{cm}^{-1}$  es debido a la deformación en el plano del grupo  $\text{=CH}_2$ <sup>19</sup> y la aparición de un pico fuerte en el rango de 1000 a 1100  $\text{cm}^{-1}$  se debe a la vibración de tensión del enlace  $\text{Si-O}$ .<sup>3</sup>

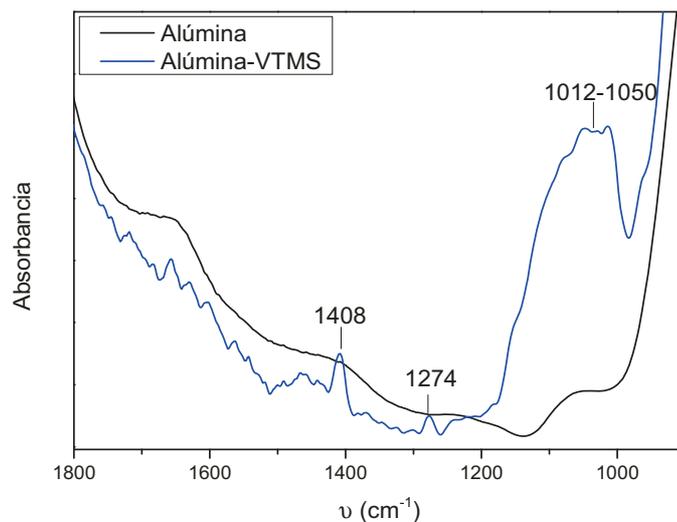
Tabla 3. 3 Asignación de las principales bandas de las nanopartículas de alúmina silanizadas

$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3061	Tensión simétrica $\text{=C-H}$
3026	Tensión asimétrica $\text{=C-H}$
2957	Tensión $\text{-C-H}$
2846	Tensión $\text{-O-CH}_3$
1602	Tensión $\text{-C=C}$
1411	Deformación plano $\text{=CH}_2$
1050	Tensión $\text{Si-O}$

Por espectroscopía infrarroja se confirma la presencia de moléculas de silano en la superficie de las nanopartículas. No obstante en todas las síntesis se realizó además un análisis por reflectancia total atenuada (ATR) y espectroscopía Raman para confirmar con mayor seguridad los procesos de síntesis.

**ii. Espectroscopía infrarroja por Reflexión Total Atenuada, ATR**

Los espectros de reflectancia total atenuada son similares a los espectros observados por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier. En general, se observan los mismos picos pero sus intensidades relativas pueden ser distintas, como ocurre con la señal observada a  $1274\text{ cm}^{-1}$  y que se asigna a la vibración por deformación del enlace  $\text{-C=C-}$ , *Figura 3. 14*.



*Figura 3. 14 Espectro ATR de la alúmina inicial y alúmina silanizada*

**iii. Espectroscopía infrarroja por Raman, FT-Raman**

El espectro obtenido por espectroscopía Raman, *Figura 3. 15*, confirma también los resultados obtenidos por FTIR, como la señal encontrada a  $3063\text{ cm}^{-1}$  que es característico de la vibración por tensión del doble enlace y la señal a  $2977\text{ cm}^{-1}$  asignado al enlace  $\text{-C-H}$ . Además se observan picos ya reportados para vinilsilanos como a  $1597\text{ cm}^{-1}$ ,  $1408\text{ cm}^{-1}$  y  $1273\text{ cm}^{-1}$ .

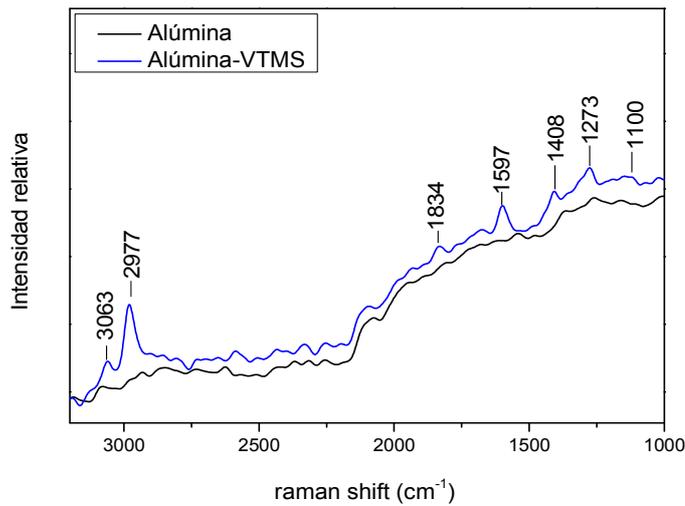


Figura 3. 15 Espectro Raman de la alúmina inicial y alúmina silanizada

**iv. Espectroscopía de Fotoemisión de Rayos X, XPS**

Para completar el análisis realizado en lo relativo a la composición de las muestras, se han efectuado medidas de espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) tanto de las nanopartículas de alúmina de partida como de las nanopartículas silanizadas. Con este estudio, no sólo se obtiene información cualitativa sobre la composición química de la superficie de la capa formada, sino que además se puede obtener de forma aproximada, los valores cuantitativos de la nueva composición.

En la siguiente *Tabla 3. 4* se muestran los resultados obtenidos por esta técnica para la alúmina de partida y la alúmina una vez silanizada.

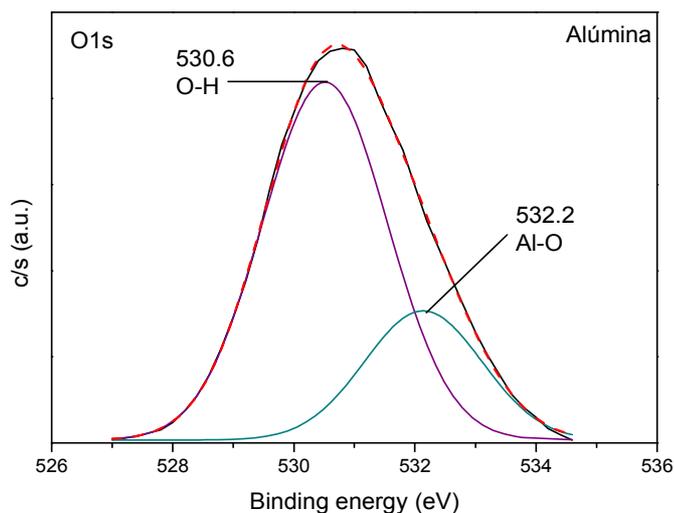
*Tabla 3. 4 Resultados obtenidos por XPS de alúmina de partida y alúmina silanizada*

	Pico	Centro	AT%
Antes de la modificación	Al2p	73.7	33.11
	O1s	530.8	66.88
Después de la modificación	Al2p	74.1	30.00
	O1s	530.9	60.13
	C1s	284.7	6.89
	Si2p	101.7	3.00

Se obtiene un desplazamiento del centro para Al2p desde 73.7 a 74.1 tras la modificación de las nanopartículas tal y como ya señalaba Li<sup>20</sup> que ocurría al modificar nanopartículas de alúmina en el caso de utilizar isocianatos. En esta síntesis la modificación se ha realizado con moléculas de silano pero se puede especular que este fenómeno de desplazamiento para Al2p es extrapolable a nuestro sistema. Este desplazamiento puede estar indicando que ha habido alguna modificación en la superficie, lo que se traduce en que el silano ha sido injertado en la alúmina correctamente.

Según se muestra en la *Tabla 3. 4*, se detecta la presencia de un 3% de átomos de silicio, por lo que es esperable según la molécula de silano empleada, que se detecte el doble de cantidad de átomos de carbono. Suponemos que si se ha obtenido algo más de un 6%, es debido a que como se muestra a continuación, es posible que no hayan reaccionado todos los grupos metoxi de la molécula de silano.

En las *Figura 3. 16* y *Figura 3. 17* se incluyen los espectros del nivel O1s de la alúmina de partida y de la alúmina una vez realizada la funcionalización con moléculas de silano. Se comprueba que la deconvolución de la señal para O1s obtenida para la alúmina de partida genera dos picos a 530.6 y 532.2 eV, los cuales pueden ser atribuidos a O-H y a Al-O respectivamente. La aparición de un nuevo pico sobre 531.1 que corresponde a Al-O-Si tras el proceso de silanización, confirma la formación del enlace químico entre el VTMS y la nanopartícula de alúmina tal y como reporta Gupta<sup>3</sup> en su estudio de la modificación de nanopartículas de alúmina con grupos allitrimetoxisilanos (ATMS), en cuyo análisis por esta técnica obtiene valores muy similares a los nuestros. En nuestro caso y tal y como se sospechaba, aparece una pequeña señal por encima de 534 que se debe a la presencia de grupos metoxi que no han reaccionado con los grupos OH de la alúmina.



*Figura 3. 16* Espectro del nivel O1s de la alúmina antes de la funcionalización

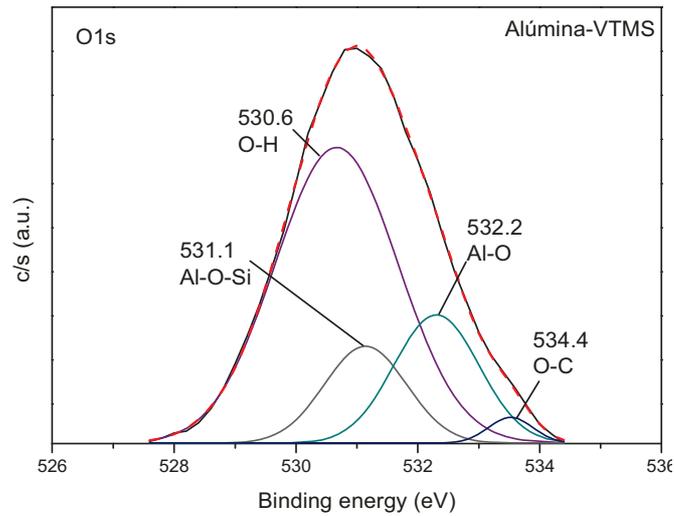


Figura 3. 17 Espectro del nivel O1s de la alúmina después de la funcionalización con grupos silano

#### v. Microscopía de Transmisión Electrónica, TEM

A continuación se muestran las imágenes de TEM de las nanopartículas de alúmina funcionalizadas con moléculas de silano. Se observa como la funcionalización de las partículas no favorece demasiado la disminución de los aglomerados, aunque sí tal y como se muestra en la siguiente *Figura 3. 18* se puede distinguir con algo más de claridad la morfología esférica de las nanopartículas de alúmina. Las nanopartículas originalmente se encuentran muy aglomeradas y a pesar de los esfuerzos por desagregar las nanopartículas, incluso con sonicación de alta potencia, no fue posible detectar las nanopartículas aisladas. Aun así, se detecta la forma esferoide de la nanopartícula que se intuye tener un tamaño no superior a 10 nm.

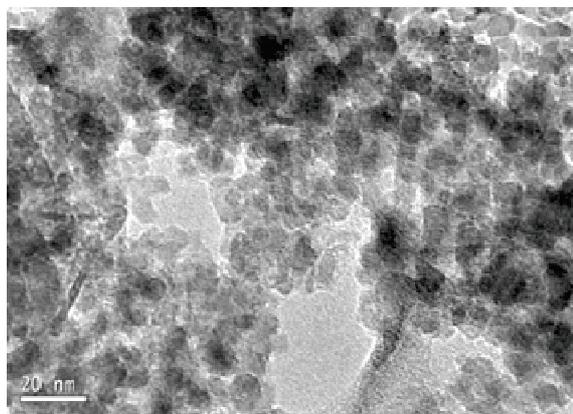
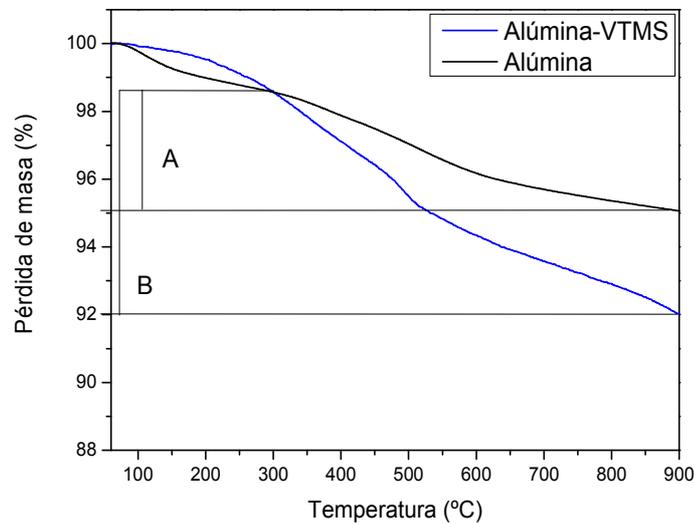


Figura 3. 18 Imagen de TEM de las nanopartículas de  $\gamma$ -alúmina modificadas con grupos silano, 20 nm

vi. *Análisis termogravimétrico, TGA*

Este estudio permite cuantificar la densidad de injerto ( $\sigma$ ) que se ha obtenido, es decir, las moléculas de silano por  $\text{nm}^2$ . Se realizó un análisis térmico tanto de la alúmina inicial como de la alúmina silanizada que se muestra en la *Figura 3. 19*. La alúmina no funcionalizada muestra dos regímenes, resultado ya reportado para este tipo de nanopartícula<sup>7</sup>, donde la primera pérdida observada (100-400 °C) se debe a la desorción de agua fisisorbida y a partir de 400 °C se produce una pérdida de masa por la eliminación de los grupos OH presentes en la superficie de las nanopartículas. Una vez alcanzada la temperatura de 900 °C, la caída porcentual total en peso fue del 5%, indicando que no existen otras caídas de peso relacionadas con el posible contenido de impurezas y/o residuos en la muestra, hasta esa temperatura.



*Figura 3. 19 Termograma de las nanopartículas de partida y nanopartículas silanizadas*

Para calcular la densidad de injerto de silano en la superficie de las nanopartículas está reportada<sup>21</sup> una expresión [3.3], que te permite conocer exactamente el número de silanos injertados obviando la posible hidrólisis y consiguiente condensación de grupos metoxi que se ha podido producir durante la síntesis o el análisis térmico por termogravimetría.

$$\frac{(B - A)g \frac{1 \text{ molVTMS}}{148.23 \text{ g}}}{100g \cdot \frac{180m^2}{g}} \quad [3. 3]$$

Donde A y B se refieren a las diferencias porcentuales marcadas en la gráfica. Con esta expresión se han calculado 0.69 moléculas de silano por  $\text{nm}^2$ . Este resultado está de acuerdo con otros procesos de injerto de grupos trimetoxisilano pero empleando nanopartículas de

sílice como en el estudio realizado para el trimetoximercaptanopropilsilano por Castellano<sup>22</sup> donde se demostró que un trialcóxidosilano puede ser capaz de reaccionar con dos grupos OH de la sílice.

Como ya se ha comentado previamente en la caracterización de las nanopartículas, no es factible conocer exactamente el número de OH susceptibles de ser modificados. Atendiendo al intervalo de OH reportado por Abboud<sup>7</sup> que se ha comentado anteriormente y suponiendo que cada molécula de silano puede reaccionar con dos grupos OH tal y como indica Castellano, se ha estimado una ocupación de entre 30% a 60% de hidroxilos superficiales. Teniendo en cuenta el valor reportado por Castellano<sup>22</sup> para el número de OH que se encuentran en la superficie de la sílice, material muy similar al nuestro, de 4.90 OH.nm<sup>-2</sup>, entonces se calcula un 28% de grupos OH modificados.

Es interesante comentar que si comparamos la densidad de injerto obtenida con los datos mostrados por Gupta<sup>3</sup> para la misma síntesis pero empleando un alliltrimetoxidosilano, *a priori* parece que los resultados calculados son excesivamente bajos. Esto es debido a que la expresión empleada por ellos<sup>23</sup> no considera únicamente las moléculas de silano injertadas en la superficie de la nanopartícula, si no que considera que toda la degradación que ocurre entre 160 °C y 750 °C se debe al recubrimiento orgánico, obteniendo un valor de 9 moléculas por nm<sup>2</sup>. Si se sigue su mismo protocolo considerando el mismo intervalo de temperatura la presencia de moléculas de VTMS aumenta hasta 7.5 moléculas por nm<sup>2</sup>. Pero no consideramos que este sea el resultado más correcto, ya que no hace distinción entre la pérdida de la materia orgánica y la pérdida por la eliminación de los grupos OH por presencia de agua fisisorbida en las nanopartículas y por ello se obtiene valores tan elevados.

### 3.2.2. 4,4'-Diisocianato de difenilmetano (MDI)

Los isocianatos son altamente reactivos y tiene facilidad para reaccionar con compuestos que poseen grupos -OH, -COOH, -NH<sub>2</sub> etc<sup>20</sup>. En este trabajo se ha empleado un diisocianato (MDI), es decir, una molécula en cuyos dos extremos se encuentra un grupo isocianato. Lo que se proyectaba era hacer reaccionar uno de estos extremos con los OH de las nanopartículas quedando el otro extremo libre para hacerlo reaccionar con los extremos OH de la polisulfona en un paso posterior. Previamente se secó la alúmina en un horno de vacío a 150 °C durante 2 horas. Mientras tanto se burbujeaba nitrógeno en un *schlenk*, donde se realizó la síntesis, ya que la presencia de humedad puede hidrolizar el enlace isocianato, por lo que es indispensable trabajar en una atmósfera en ausencia de humedad. Se añadió en el *schlenk* 3 g de alúmina y 0.07 mol.l<sup>-1</sup> de MDI y se burbujeó nitrógeno durante 30 minutos. Se añadió 50 ml de tolueno seco agitándose vigorosamente a temperatura ambiente durante 30 minutos. Posteriormente se incrementó la temperatura hasta 40 °C dejándose 120 minutos siempre bajo agitación. En la *Figura 3. 20* se muestra el esquema de la reacción de injerto entre el grupo isocianato y el grupo OH de las nanopartículas formándose un enlace uretano a través de una reacción de adición. La estructura de un grupo isocianato es -N=C=O

donde las energías de enlace de C=O y C=N son  $733 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $553 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectivamente, según reporta Li<sup>20</sup>. La energía de enlace C=O por tanto es mayor que la del enlace C=N, por lo que C=N será más activo durante la reacción que el grupo C=O, por tanto la reacción de adición ocurrirá entre el grupo OH de la nanopartícula y el doble enlace entre C y N.

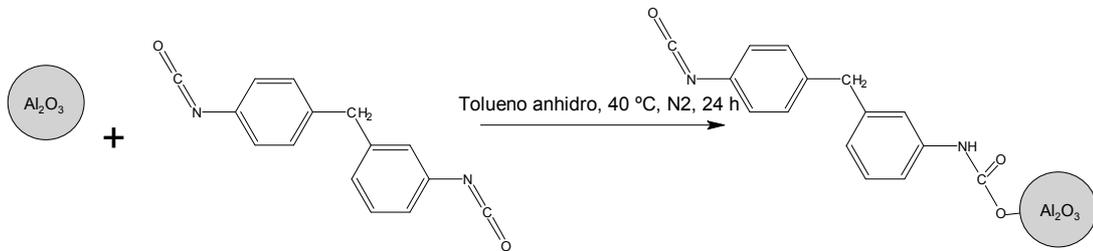


Figura 3. 20 Esquema del proceso de funcionalización de las nanopartículas con grupos isocianato (MDI)

Transcurrido el tiempo de reacción se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Posteriormente se debe lavar el producto para eliminar el isocianato no reaccionado durante esta síntesis. Este proceso debe realizarse sin extraer las nanopartículas funcionalizadas de su atmósfera inerte, por este motivo nos ayudamos de una cánula para eliminar el tolueno del interior del *schlenk* inyectando posteriormente acetona anhidra que se dejó agitando durante varias horas extrayéndose nuevamente con una cánula. Este proceso se repitió varias veces al día durante dos semanas, extrayendo una muestra cada semana para asegurar por termogravimetría si se eliminaba correctamente el MDI no reaccionado. Finalmente se pudo establecer que un lavado exhaustivo durante una semana era suficiente para eliminar todo el isocianato fisisorbido posible tal y como se muestra en la Figura 3. 21 donde se exponen termogramas realizados a distintos tiempos de lavado.

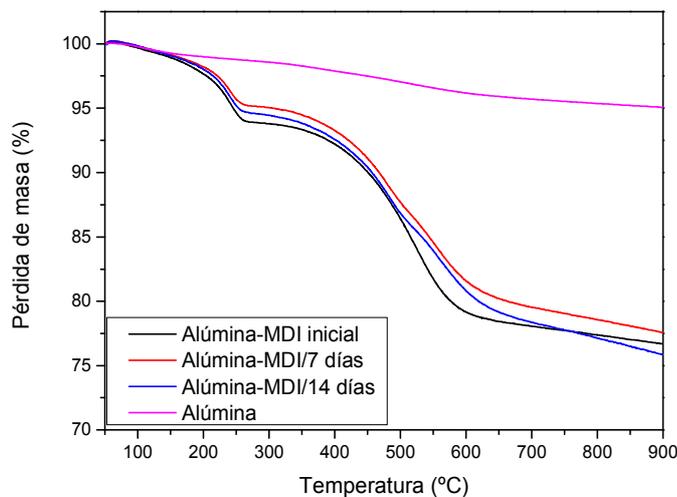
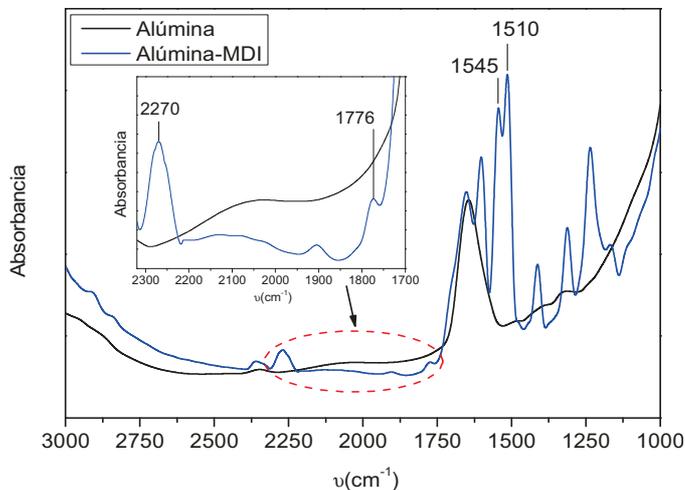


Figura 3. 21 Termograma de las nanopartículas de partida y nanopartículas funcionalizadas con MDI

El producto final obtenido tras ser lavado exhaustivamente mostraba una coloración amarilla. Esto es un indicativo del éxito de la reacción entre el grupo isocianato y el grupo OH de la nanopartícula, como reporta Sharanda<sup>24</sup> en su trabajo de modificación de nanopartículas de alúmina con MDI. El producto final es caracterizado por distintas técnicas para confirmar la modificación superficial de las nanopartículas y la presencia de grupos NCO libres que podrán reaccionar en la siguiente fase con el extremo OH de la polisulfona.

*i. Espectroscopía infrarroja en el rango medio, m-FTIR*

En la *Figura 3. 22* se muestra el espectro infrarrojo de la alúmina de partida y la alúmina funcionalizada con grupos isocianato.



*Figura 3. 22 Espectro m-FTIR de la alúmina inicial y alúmina-MDI, se incluye zoom a 2000 cm<sup>-1</sup>*

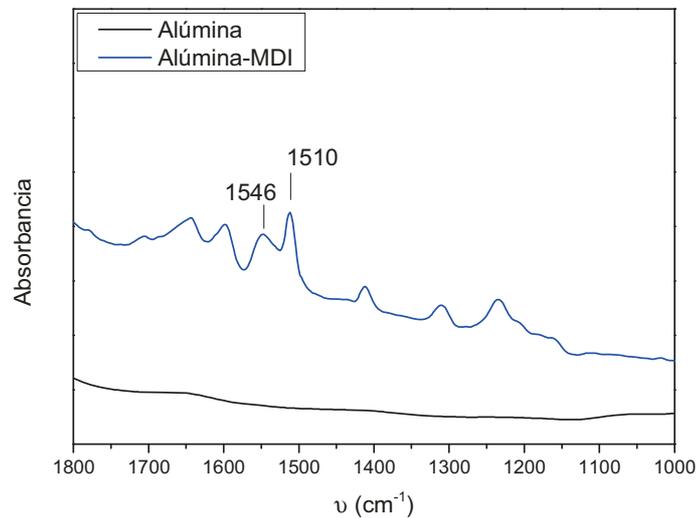
Se confirma la aparición de nuevas bandas a 1545 y 1510 cm<sup>-1</sup> que se asignan a la vibración por flexión del enlace CNH y a 2270 cm<sup>-1</sup> se encuentra una señal que pertenece al grupo NCO que todavía permanece libre en el extremo de las moléculas de isocianato y que reaccionará en la siguiente fase de la síntesis con los extremos OH de la polisulfona, *Tabla 3. 5*.

*Tabla 3. 5 Asignación de las principales bandas de la alúmina-MDI*

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
2270	Tensión asim. NCO
1776	Tensión C=O
1545	Flexión -C-N-H
1510	Flexión -C-N-H

**ii. Espectroscopía infrarroja por Reflexión Total Atenuada, ATR**

Se realizó también un estudio por espectroscopía de ATR, *Figura 3. 23*, observando las señales asignadas al enlace CNH a  $1510\text{ cm}^{-1}$  y  $1545\text{ cm}^{-1}$ .



*Figura 3. 23 Espectro ATR de la alúmina inicial y alúmina-MDI*

**iii. Espectroscopía infrarroja por Raman, FT-Raman**

Por Raman, *Figura 3. 24*, destaca la señal que se asigna al enlace C=C del anillo aromático, mientras que por IR se encuentra sobre  $1600\text{ cm}^{-1}$ , por espectroscopía de Raman se desplaza a  $1612\text{ cm}^{-1}$  siendo una banda muy intensa. La señal encontrada sobre  $1312\text{ cm}^{-1}$  se debe a la deformación del enlace C-H. Las señales encontradas por debajo y por encima de  $3000\text{ cm}^{-1}$  se asignan a vibraciones por tensión de enlace C-H del  $\text{CH}_2$  y del anillo aromático, respectivamente, encontrando finalmente la señal sobre  $2268\text{ cm}^{-1}$  asignada a la presencia de grupos isocianatos que no han reaccionado<sup>25</sup>.

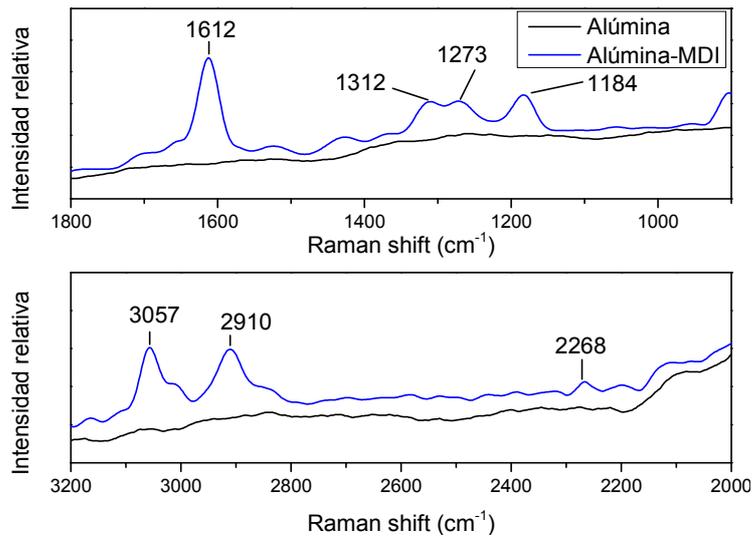


Figura 3. 24 Espectro Raman de la alúmina inicial y alúmina-MDI

#### iv. Microscopía de Transmisión Electrónica, TEM

A continuación, en la *Figura 3. 25* se muestran imágenes obtenidas por TEM de las nanopartículas de alúmina funcionalizadas con MDI. Estas nanopartículas fueron dispersadas en dimetilacetamida y sometidas a sonicación durante una hora. Se comprueba que esta modificación genera una disminución del tamaño de agregado considerable, alcanzando un tamaño promedio de  $10.99 \pm 2.39$  nm, es decir, el doble del tamaño de nanopartícula observado por la misma técnica de microscopía que era de  $5.13 \pm 1.03$  nm, lo que indica que estos agregados deben de estar formados por grupos de dos nanopartículas de alúmina. No se ha podido detectar el recubrimiento orgánico, pero el hecho de encontrar las nanopartículas desagregadas puede ser un indicativo de la presencia de las moléculas de isocianato en la superficie y del efecto positivo que tienen sobre los aglomerados.

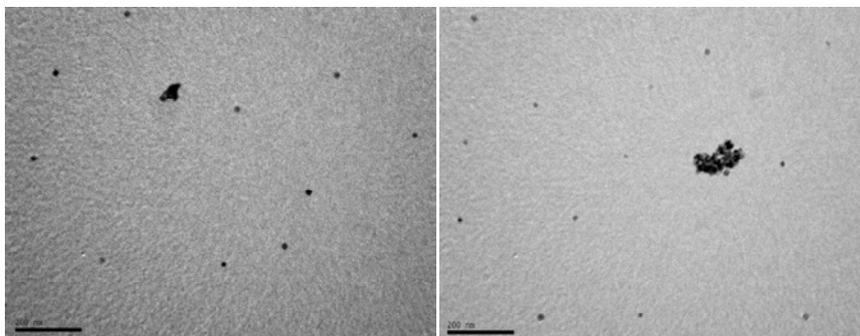
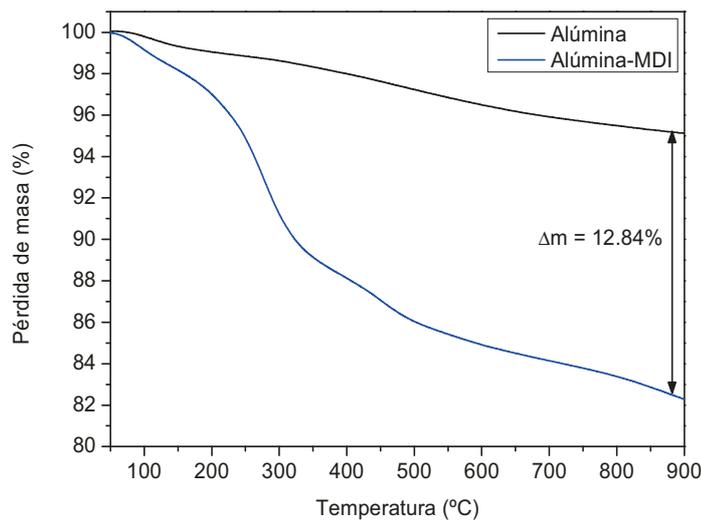


Figura 3. 25 Imágenes TEM de las nanopartículas de alúmina-MDI, 200 nm

A diferencia de las nanopartículas recubiertas de silano, ahora sí se encuentran desagregadas, indicando que la densidad de recubrimiento es superior y suficiente como para evitar la atracción entre nanopartículas.

v. *Análisis termogravimétrico, TGA*

La *Figura 3. 26* muestra una comparación del porcentaje de pérdida de masa de la alúmina inicial y de la alúmina funcionalizada con grupos isocianato respecto a la temperatura en atmósfera de aire. Se observa que la alúmina funcionalizada muestra dos pérdidas de masa, una primera pérdida más intensa con un máximo a 274 °C y una pequeña segunda pérdida encontrando el máximo a 453 °C. La primera pérdida de masa corresponde a la degradación del enlace uretano que se ha formado, debido a su baja estabilidad térmica generándose nuevamente los grupos reactivos de partida, es decir, el grupo isocianato y el grupo alcohol, tal y como está reportado<sup>26,27</sup>, siendo la segunda pérdida de masa la degradación de posibles productos secundarios que se han generado durante el calentamiento.



*Figura 3. 26 Termograma de la nanopartícula de partida y nanopartícula modificada con MDI en atmósfera de aire*

Aplicando la siguiente expresión [3.4], donde  $\Delta m$  es el porcentaje en peso de pérdida orgánica,  $M$  el peso molecular del MDI y  $S_p$  el área específica de la nanopartícula de alúmina se ha calculado una densidad de injerto de 1.97 moléculas MDI por  $\text{nm}^2$ .

$$\sigma = \frac{\Delta m \cdot N_A}{(100 - \Delta m) \cdot M \cdot S_p \cdot 10^{18}} \quad [3. 4]$$

Según la teoría de Abboud<sup>7</sup> sobre el número de OH que se encuentran sobre la superficie de las nanopartículas de alúmina, podemos concluir que han sido modificadas un intervalo de 50 al 80% con grupos isocianato. Si atendemos a los valores que da Castellano<sup>22</sup> obtendríamos un 40% de éxito de modificación.

En resumen, se han funcionalizado las nanopartículas de alúmina con dos modificadores superficiales, un silano (VTMS) y un isocianato (MDI), siendo la modificación con MDI la que ha alcanzado un mayor grado de recubrimiento, 50-80% frente a 30-60% alcanzado con la molécula de silano, lo que se traduce en una mejor dispersión de las nanopartículas de alúmina tal y como se demuestra por TEM.

### 3.3 BIBLIOGRAFÍA

1. Wang, Y., Suryanarayana, C. & Linan, A. Phase transformation in nanometer-sized  $\gamma$ -alumina by mechanical milling. *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 780–783 (2005).
2. Teimouri, A., Ghorbanian, L. & Moatar, A. Application of various types of alumina and nano-alumina sulfuric acid in the synthesis of aminonitriles derivatives: comparatives study. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* **28**, 441–450 (2014).
3. Gupta, S., Ramamurthy, P. C. & Madras, G. Covalent grafting of polydimethylsiloxane over surface-modified alumina nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**, 6585–6593 (2011).
4. Gun'ko, V. M. *et al.* Structural features of fumed silica and alumina alone, blend powders and fumed binary systems. *J. Non. Cryst. Solids* **403**, 30–37 (2014).
5. Trunec, M. & Misak, J. Consolidation of nanoparticle suspensions by centrifugation in non-porous moulds. *Ceram. Int.* **40**, 7775–7782 (2014).
6. Kujawa, J., Cerneaux, S. & Kujawski, W. Characterization of the surface modification process of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> powders by PFAS molecules. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **447**, 14–22 (2014).
7. Abboud, M., Fontanille, M., Duguet, E. & Fontanille, M. PMMA-based composite materials with reactive ceramic fillers. Part1.- Chemical modification and characterization of ceramic particles. *J. Mater. Chem.* **7**, 1527–1532 (1997).
8. Pesek, J. J. & Matyska, M. T. Modified aluminas as chromatographic supports for high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. A* **952**, 1–11 (2002).
9. Kango, S. *et al.* Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites - A review. *Prog. Polym. Sci.* **38**, 1232–1261 (2013).
10. Li, S., Meng Lin, M., Toprak, M. S., Kim, D. K. & Muhammed, M. Nanocomposites of polymer and inorganic nanoparticles for optical and magnetic applications. *Nano Rev.* **1**, 1–19 (2010).
11. Hanemann, T. & Szabó, D. V. Polymer-nanoparticle composites: From synthesis to modern applications. *Materials (Basel)*. **3**, 3468–3517 (2010).
12. Davis, H. L. The dispersion of alumina by acids. *J. Phys. Chem.* **36**, 949–960 (1931).
13. Das, K. K. & Somasundaran, P. Flocculation-dispersion characteristics of alumina using a wide molecular weight range of polyacrylic acids. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **223**, 17–25 (2003).
14. Krishna, K. H., Neti, S., Oztekin, a. & Mohapatra, S. Modeling of particle agglomeration in nanofluids. *J. Appl. Phys.* **117**, 094304 (2015).
15. Porta Casanellas, J., López-Acevedo, M. & Poch Claret, R. M. in *Edafología: uso y protección de suelos* 257 (2014).
16. Basch, A. & Strnad, S. Substrate-induced coagulation (SIC) of nano-disperse alumina in non-aqueous media: The dispersibility and stability of alumina in N-methyl-2-pyrrolidinone. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **374**, 9–12 (2011).
17. Tsubokawa, N., Maruyama, K., Sone, Y. & Shimomura, M. Graft polymerization of acrylamide from ultrafine silica particles by use of a redox system consisting of ceric ion and reducing groups on the surface. *Polym. J.* **21**, 475–481 (1989).

18. Wahlander, M. *et al.* Polymer grafted Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-nanoparticles for controlled dispersion in poly(ethylene-co-acrilate) nanocomposites. *Polymer (Guildf)*. **55**, 2125–2138 (2015).
19. Kuznetsova, A., Wovchko, E. a, Wovchko, E. & Yates, J. T. FTIR study of the adsorption and thermal behavior of vinyltriethoxysilane chemisorbed on gamma-alumina. *Langmuir* **13**, 5322–5328 (1997).
20. Li, H., Yan, Y., Liu, B., Chen, W. & Chen, S. Studies of surface functional modification of nanosized alpha-alumina. *Powder Technol.* **178**, 203–207 (2007).
21. Ash, B. J., Siegel, R. W. & Schadler, L. S. Glass-transition temperature behavior of alumina/PMMA nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **42**, 4371–4383 (2004).
22. Castellano, M., Marsano, E., Turturro, A., Conzatti, L. & Busca, G. Dependence of surface properties of silylated silica on the length of silane arms. *Adsorption* **18**, 307–320 (2012).
23. Bordelanne, O. & Delville, M. H. Metal oxide modification via transition metal complexes: hybrid materials characterizations and potential applications in molecular recognition. *Solid State Sci.* **4**, PII S1293–2558(02)01323–7 (2002).
24. Sharanda, L. F., Babich, I. V & Plyuto, Y. V. Chemical design of carbon coated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Chem. Phys. Technol. Surf.* **1**, 326–332 (2010).
25. Burgos, A. C., Rueda, F. A., Hernández, C. V. & Perilla, J. E. Characterization of polyurethane-urea/montmorillonite nanocomposites using XRD and micro-Raman. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* **54**, 57–64 (2010).
26. Chen, S. *et al.* Studies on the thermal stability of polyurethanes containing pyridine: Thermogravimetric analysis. *Thermochim. Acta* **543**, 281–287 (2012).
27. Cordeiro, N., Belgacem, M. N., Gandini, a. & Pascoal Neto, C. Urethanes and polyurethanes from suberin 2: Synthesis and characterization. *Ind. Crops Prod.* **10**, 1–10 (1999).

---

## Capítulo 4: Injerto de cadenas de PSU en nanopartículas funcionalizadas

---



En la primera parte de este capítulo se explica el proceso de injerto de las cadenas de PSU 16k en la superficie de las nanopartículas de  $\gamma$ -alúmina que previamente han sido funcionalizadas con grupos isocianato (MDI). La síntesis fue caracterizada por FTIR, ATR, FT-Raman, TGA y TEM.

En la segunda parte se describen las etapas de síntesis para obtener cadenas de polisulfona azidadas (PSU-N<sub>3</sub>) y el procedimiento llevado a cabo para su injerto en la superficie de las nanopartículas de  $\gamma$ -alúmina funcionalizadas con un enlace vinílico (VTMS). Esta parte se ha dividido en tres partes:

1. En primer lugar se describe la síntesis de la PSU de bajo peso molecular junto con la caracterización de ambas PSU, de bajo y alto peso molecular, PSU 2.4k y PSU 16k, respectivamente.
2. En una segunda parte se describe el proceso de injerto de cadenas de PSU a través de la reacción azida-doble enlace.
3. Para finalizar, se presenta la caracterización por FTIR, ATR, XPS y TGA de las nanopartículas con cadenas de PSU injertadas.

#### 4.1 INJERTO DE CADENAS DE POLISULFONA VÍA MDI

Esta reacción, al igual que la funcionalización de las nanopartículas con grupos isocianato, debe realizarse en un matraz de tipo *Schlenk* para mantener una atmósfera totalmente inerte y que los isocianatos que actúan en esta síntesis no se hidrolicen antes de reaccionar con las cadenas de polisulfona. La síntesis para el injerto de las cadenas de PSU 16k seguido fue el siguiente. Por un lado se añadieron 0.18 g de alúmina funcionalizada con extremos isocianatos en el *Schlenk* y se burbujó N<sub>2</sub> durante una hora inyectando posteriormente 25 ml de tolueno anhidro. Esta dispersión fue sometida a sonicación y agitación durante 45 minutos. Por otro lado, 1.5 g de polisulfona PSU 16k fueron disueltos en un matraz con 50 ml tolueno anhidro, también en atmósfera de N<sub>2</sub> y una vez disuelto se inyectó en el *Schlenk*. Se estableció una relación molar 1/1(OH de la cadena PSU/isocianato) para esta síntesis, suponiendo un 12.87 % de isocianato en la superficie de las nanopartículas tal y como se había calculado anteriormente por termogravimetría, TGA. Se dejó la reacción durante 24 horas a una temperatura de 30-35 °C agitando vigorosamente y siempre en atmósfera de N<sub>2</sub>. Una vez transcurrido el tiempo se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se centrifugó a 3000 rpm durante 10 minutos para recuperar el sólido, el cual fue sometido a sucesivos procesos de lavado y centrifugado en dimetil acetamida y se dejó secando en la estufa de vacío a 150 °C durante 24 horas. En la *Figura 4. 1* se muestra el esquema de la reacción.

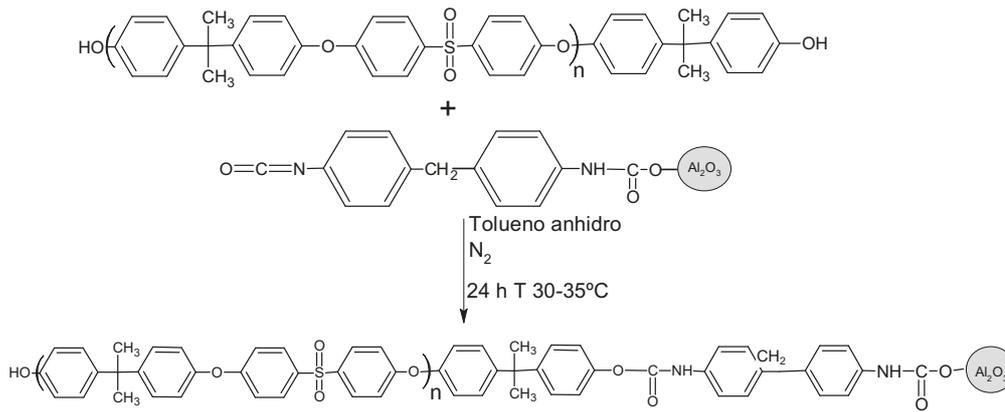


Figura 4. 1 Esquema de reacción de injerto de cadenas de PSU 16k en la alúmina modificada con grupos MDI

El producto final de síntesis ha sido caracterizado por técnicas espectroscópicas para comprobar la presencia de la polisulfona (PSU 16k), por termogravimetría para cuantificar la densidad de injerto y por microscopía de transmisión electrónica para observar el estado de dispersión.

*i. Espectroscopía infrarroja en el rango medio, m-FTIR*

En la siguiente Figura 4. 2 se muestra el espectro infrarrojo de las nanopartículas de partida y de las nanopartículas tras los diferentes procesos de modificación, indicando en la Tabla 4. 1 las señales más características que se asignan al polímero. Se confirma además la desaparición de la señal asignada al grupo isocianato<sup>1</sup> (NCO), que se encontraba a 2270 cm<sup>-1</sup> tal y como se observa en el zoom realizado sobre esa área.

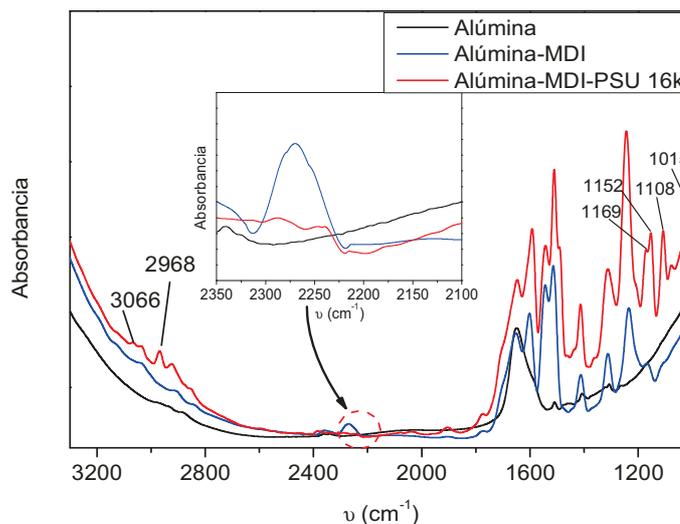


Figura 4. 2 Espectro m-FTIR de alúmina-MDI-PSU 16k, incluyendo zoom sobre 2200 cm<sup>-1</sup>

Tabla 4. 1 Asignación de las principales bandas de la alúmina-MDI-PSU 16k, m-FTIR

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3066	Tensión C-H (Aromático)
2968	Tensión simétrica C-H (Alifático)
1169	Tensión simétrica Ar-SO <sub>2</sub> -Ar
1152	Tensión simétrica Ar-SO <sub>2</sub> -Ar
1108	Tensión asimétrica C-O
1015	Deformación Ar-H en el plano

ii. *Espectroscopía infrarroja por Reflexión Total Atenuada, ATR*

A continuación se muestran los espectros obtenidos por ATR, Figura 4. 3, y la asignación de las señales en la Tabla 4. 2 indicando la presencia de polisulfona.

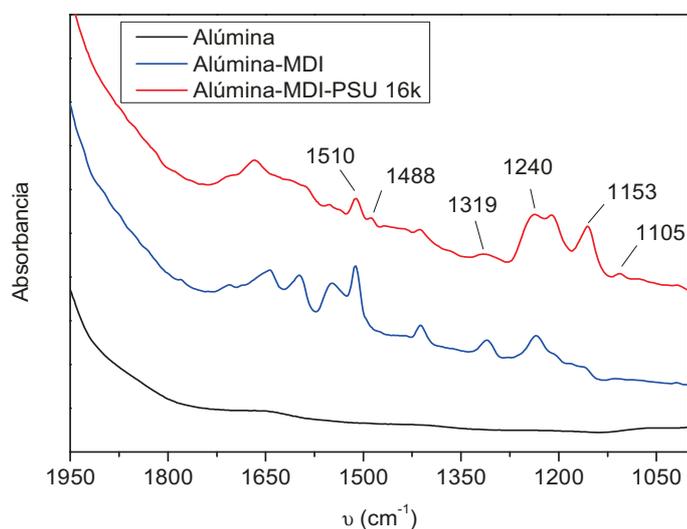


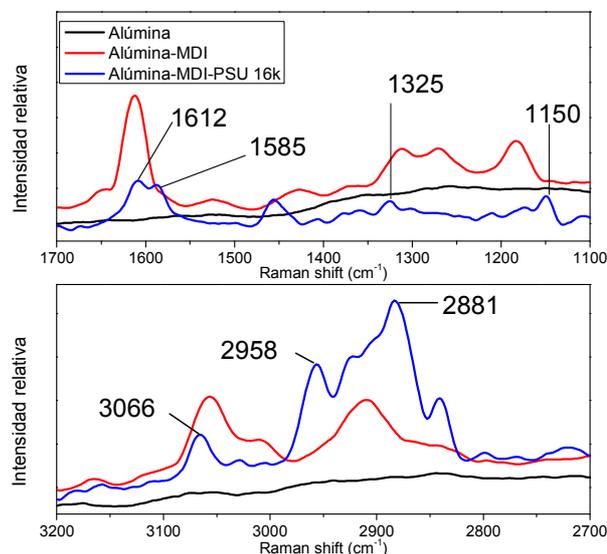
Figura 4. 3 Espectro ATR de alúmina, alúmina-MDI y alúmina-MDI-PSU 16k

Tabla 4. 2 Asignación de las principales bandas de la alúmina-MDI-PSU 16k, ATR

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
1510	Flexión -C-N-H
1488	Tensión C-C (Aromático)
1319	Tensión C-N amida
1240	Tensión Ar-O-Ar
1153	Tensión simétrica Ar-SO <sub>2</sub> -Ar
1105	Tensión simétrica C-O

### iii. Espectroscopía infrarroja por Raman, FT-Raman

Se muestra también el espectro obtenido por espectroscopía de Raman, *Figura 4. 4* y una tabla en la que se asignan las señales más importantes, *Tabla 4. 3*.



*Figura 4. 4* Espectro Raman de alúmina, alúmina-MDI y alúmina-MDI-PSU 16k

*Tabla 4. 3* Asignación de las principales bandas de la alúmina-MDI-PSU 16k, Raman

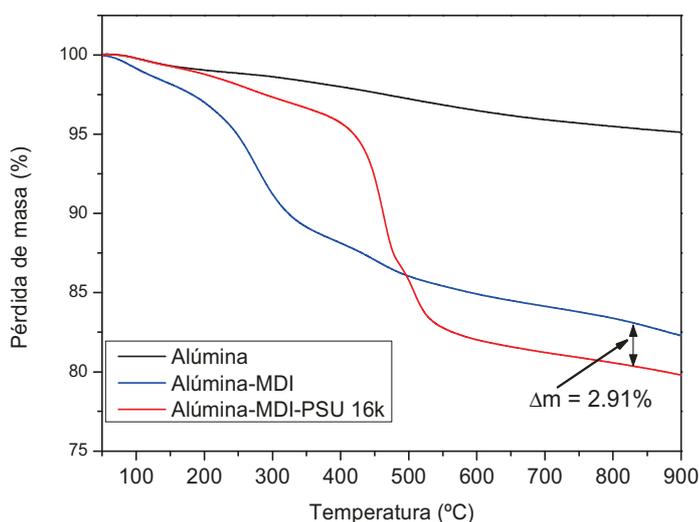
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3066	Tensión C-H (Aromático)
2958	Tensión simétrica C-H alifática
2881	Tensión asimétrica C-H alifática
1612	Tensión C-C (Aromático) MDI
1585	Tensión C-C (Aromático) PSU
1325	Tensión asimétrica Ar-SO <sub>2</sub> -Ar
1150	Tensión simétrica Ar-SO <sub>2</sub> -Ar

Mediantes las técnicas de espectroscopía mostradas se confirma la presencia de bandas asignadas tanto al polímero como al enlace uretano. La desaparición de la señal asignada al grupo isocianato y la presencia de la polisulfona, indica por tanto que la reacción de injerto ha tenido lugar.

En resumen se ha podido comprobar la presencia de polisulfona en la superficie de las nanopartículas pero realmente no hay forma de asignar una banda que confirme la unión covalente entre la cadena de polisulfona y la nanopartícula de alúmina. Por este motivo en todas las síntesis que se han seguido en esta vía, se le ha dado una gran importancia al proceso de lavado y eliminación de los reactivos no reaccionados.

*iv. Análisis termogravimétrico, TGA*

Es necesario conocer la densidad de injerto obtenida en esta vía de injerto para poder compararlo con la vía que incluye la modificación de las nanopartículas con grupos vinilo, con el fin de decidir qué proceso se ajusta mejor a nuestro trabajo. Para poder calcular la densidad de injerto se realizó un análisis termogravimétrico en atmósfera de aire que es mostrado en la *Figura 4. 5*. Se comprueba un retraso en el inicio de la degradación, desapareciendo el pico que había sido asignado a los grupos isocianato que eran susceptibles de poder reaccionar con las cadenas de polisulfona. Sin embargo, se ha adelantado la degradación de las cadenas y si comparamos las derivadas de los termogramas vemos que mientras para la PSU 16k está el máximo a 533 °C, cuando está injertada en la superficie de la alúmina este máximo se encuentra a 476 °C. Esto puede ser debido a la presencia de grupos OH en la superficie de la alúmina<sup>2</sup> que pueden tener un efecto catalizador y acelerar la degradación oxidativa de la materia orgánica.



*Figura 4. 5 Termogramas de alúmina, alúmina-MDI y alúmina-MDI-PSU 16k en atmósfera de aire*

$$\sigma = \frac{\Delta m \cdot N_A}{(100 - \Delta m) \cdot M \cdot S_p \cdot 10^{18}} \quad [4. 1]$$

Aplicando la expresión anterior se ha calculado una densidad de injerto de 0.0063 cadenas por nm<sup>2</sup>. Estamos dentro del rango reportado<sup>3</sup> para este tipo de injerto llamado *grafting to*.

*v. Estabilidad en Dimetilacetamida*

Se analizó si la densidad de injerto mostraba algún efecto en la estabilidad y dispersión de las nanopartículas. Para ello, fueron dispersadas en un disolvente adecuado para la polisulfona, como es la dimetilacetamida.

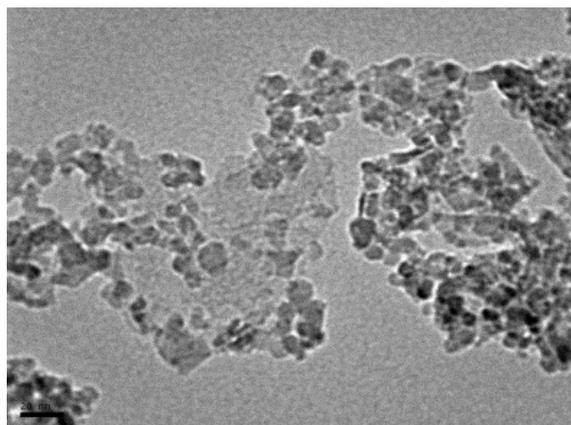
Fueron preparadas suspensiones al 0.1% en peso de nanopartículas y sonicadas durante 60 minutos. En la siguiente *Figura 4. 6* se muestra el estado de las dispersiones transcurridos 7 días. El vial de la izquierda corresponde a la suspensión de la alúmina funcionalizada con PSU 16k y el vial de la derecha pertenece a la suspensión de la alúmina de partida. Se comprueba que tras una semana la alúmina sin modificar ha decantado prácticamente. Sin embargo, cuando las nanopartículas han sido funcionalizadas todavía se observa cierta turbidez en la suspensión. No es una diferencia excesiva, lo que viene justificado por la baja densidad de injerto alcanzada, incluso en ambos casos se observa como parte de las nanopartículas ya han sedimentado.



*Figura 4. 6 Estabilidad de alúmina y alúmina-MDI-PSU 16k en dimetilacetamida*

#### **vi. Microscopía de Transmisión Electrónica, TEM**

Las imágenes de TEM confirman que la densidad de injerto obtenida no es suficiente para mantener las nanopartículas desagregadas, *Figura 4. 7*. A pesar de la óptima dispersión obtenida tras la modificación de la nanopartículas con grupos MDI, esta segunda etapa no ha favorecido que se mantengan dispersas y se han reagrupado.



*Figura 4. 7 Imagen de TEM de alúmina-MDI-PSU 16k, 20 nm*

Resumiendo, tras la caracterización del proceso de injerto de las cadenas de PSU 16k mediante la funcionalización de las nanopartículas de alúmina con grupos isocianato se puede concluir que mientras la primera etapa en la funcionalización con MDI, genera elevadas densidades de injerto que se traduce en una óptima dispersión de las nanopartículas (ver *Figura 3.25*) favoreciendo la desagregación de las mismas, en la segunda etapa, y durante el proceso de injerto, se re-agregaron de nuevo. De acuerdo a los resultados de los termogramas, *Figura 4. 5*, el número de cadenas de PSU por  $\text{nm}^2$  es demasiado bajo, comparado con  $\sigma_{\text{MDI}}$  obtenida. Estos resultados sugieren que los dos grupos hidroxilo terminales de la cadena de PSU han podido reaccionar con el grupo isocianato del MDI de la superficie de la nanopartícula, replegándose sobre una misma nanopartícula o reaccionando formando “puentes de cadena PSU” con otra molécula de MDI de otra nanopartícula, impidiendo una densidad de injerto óptima o incluso una buena dispersión.

A continuación se describen las etapas de síntesis para obtener cadenas de polisulfona azidadas (PSU- $\text{N}_3$ ) y el procedimiento llevado a cabo para su injerto en la superficie de las nanopartículas de  $\gamma$ -alúmina funcionalizadas con un enlace vinílico (VTMS).

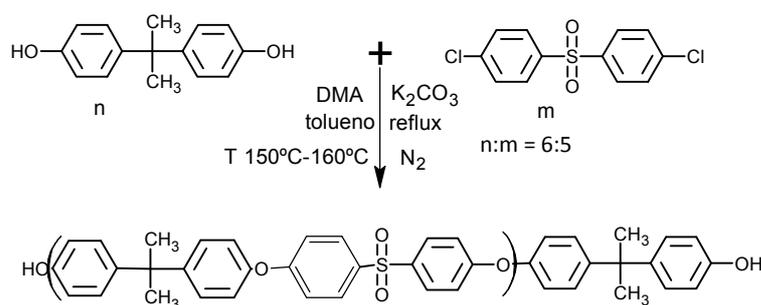
## 4.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLISULFONA DE BAJO PESO MOLECULAR

Se han utilizado dos polisulfonas de distinto peso molecular ( $M_n = 16.000$  y  $2.400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , PSU 16k y PSU 2.4k respectivamente). PSU16k es comercial (Aldrich), y será usada como matriz del nanocomposite y como cadena larga injertada en la superficie de las nanopartículas. PSU 2.4k ha sido sintetizada por nosotros en el laboratorio, tiene un grado de polimerización menor y es utilizada como cadena corta injertada. El motivo de escoger dos PSU con diferente longitud de cadena es para estudiar su influencia en la adhesión interfacial y en la dispersabilidad dentro de la matriz de PSU. Será interesante poder analizar cómo influirá la relación entre el peso molecular de las cadenas injertadas ( $N$ ) y el peso molecular de la matriz ( $P$ ) junto con la densidad de injerto ( $\phi$ ) obtenida para cada  $N$ .

### 4.2.1 Síntesis de PSU 2.4k

La PSU de bajo peso molecular fue sintetizada a partir de la reacción reportada por Dizman.<sup>4</sup> El proceso operatorio seguido se describe detalladamente a continuación. Se añaden 20.0 g (87.6 mmoles) de bisfenol A, 21.0 g (73.1 mmoles) de bis(p-clorofenil) sulfona

y 12.7 g (91.9 mmoles) de carbonato de potasio seco en 200 ml de dimetilacetamida (DMA) y 25 ml de tolueno, en un matraz de tres bocas de 250 ml que lleva acoplado un condensador, una entrada de nitrógeno gas y una trampa de *Dean-Stark*. La mezcla se agita con agitación magnética y se mantiene bajo reflujo a 150 °C durante 4 horas, tiempo en el que se elimina los restos de agua, y dos horas más a 160 °C para completar la reacción. Transcurrido este tiempo se deja enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente. Esta disolución se filtra con ayuda de un embudo buchner para eliminar las sales y se vierte lentamente en una mezcla fría de metanol/agua (4/1) recogiendo el polímero en forma de precipitado. Se lava minuciosamente, primero con agua destilada para eliminar los restos de sales que pudieran quedar y finalmente con metanol y se deja secando a 100°C en una estufa de vacío durante 12 horas. En la *Figura 4. 8* se muestra un esquema de la síntesis.



*Figura 4. 8* Esquema de la síntesis de PSU 2.4k

#### 4.2.1.1 Determinación del peso molecular

Para calcular el peso molecular obtenido se utilizaron las técnicas de GPC y RMN-<sup>1</sup>H, y por ambas técnicas se confirmó un peso molecular en número en torno a 2300-2500 g.mol<sup>-1</sup>.

##### *i. Cromatografía de permeación de gel, GPC*

El procedimiento seguido ya ha sido explicado en el capítulo 2, por lo que en este apartado se expondrá simplemente los resultados obtenidos. En la siguiente *Figura 4. 9* se ha representado la curva de distribución de pesos moleculares a partir del cromatograma de GPC. En la gráfica se muestran los pesos moleculares en número (Mn) y en peso (Mw), calculados utilizando la curva universal de calibración con patrones de PS. Mn y Mw calculados son 2295 g.mol<sup>-1</sup> y 5633 g.mol<sup>-1</sup> respectivamente con un índice de polidispersidad (IP) de 2.4.

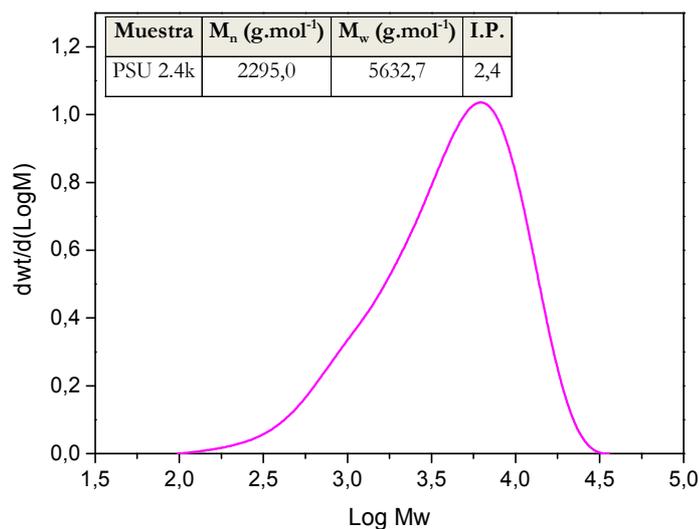


Figura 4. 9 Resultados obtenidos por cromatografía de permeación del gel (GPC) de PSU 2.4k

**ii. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear, RMN-<sup>1</sup>H**

En la Figura 4. 10 se muestra el espectro de RMN-<sup>1</sup>H en DMSO obtenido para el polímero. Nuevamente se van a exponer únicamente los resultados observados y los cálculos para la obtención del peso molecular del polímero de síntesis.

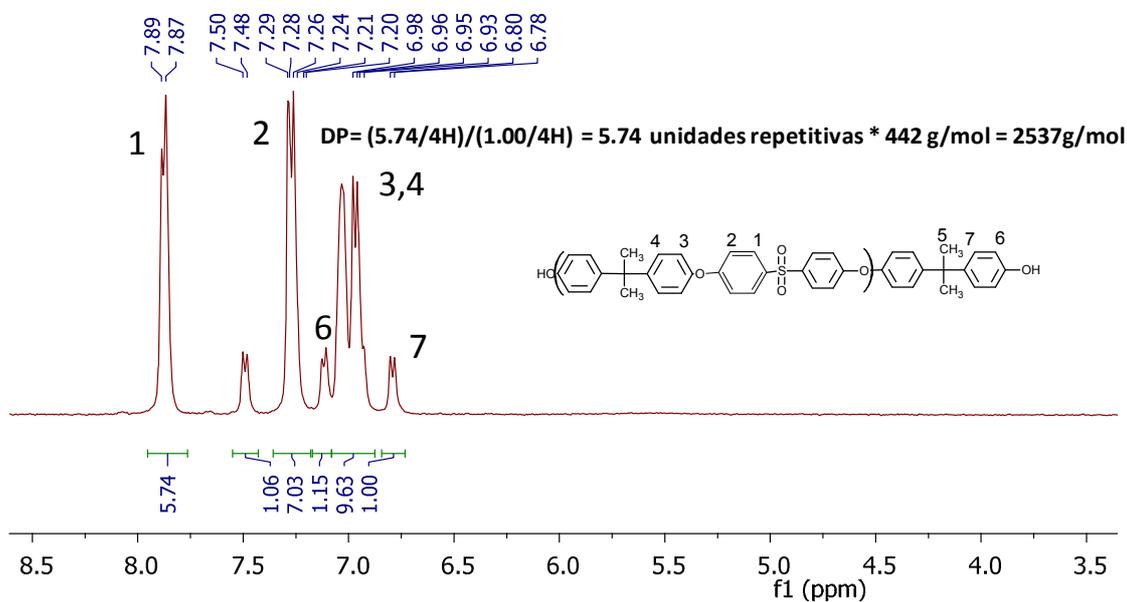
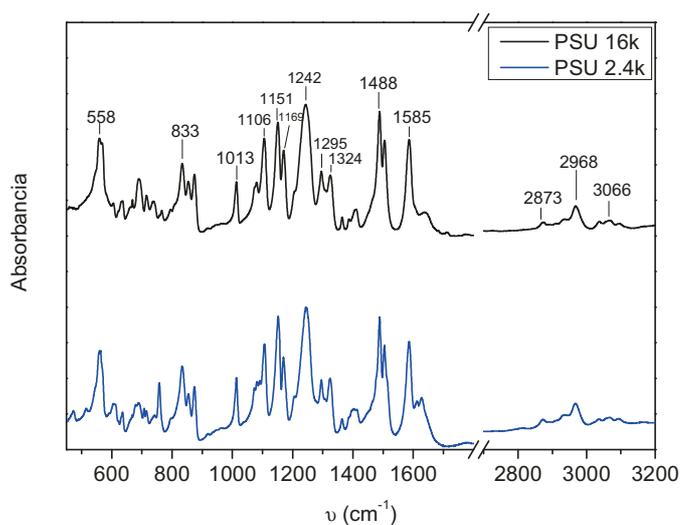


Figura 4. 10 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H obtenido de PSU 2.4k

Las resonancias a 6.8 y 7.1 ppm se asignan a los protones de los extremos de la cadena, y la de los picos a 6.9, 7.2 y 7.9 ppm se asignan a los protones aromáticos en la unidad repetitiva del polímero. Para determinar el peso molecular se han comparado las integrales de las señales a 6.8 y 7.9 ppm y obteniéndose un peso molecular de  $2537 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Valor similar al obtenido por la técnica de GPC. El valor finalmente asignado para PSU de bajo peso molecular es la media de los calculados por ambas técnicas,  $2400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , y por tanto se ha designado como PSU 2.4k, atendiendo a su peso molecular.

#### 4.2.2 Caracterización de PSU 16k y PSU 2.4k

La PSU de bajo peso molecular, PSU 2.4k y la PSU comercial, PSU 16k, han sido caracterizadas por FTIR, TGA y DSC. Aunque el comerciante proporciona datos de caracterización de la PSU comercial, preferimos caracterizarla con nuestras técnicas, sobre todo para comparar los parámetros característicos de las dos PSU utilizadas en este trabajo. La espectroscopía infrarroja permite analizar su estructura, además de detectarla. Se ha realizado el barrido en el rango mediano, en el intervalo  $3400\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ , región donde la PSU presenta vibraciones características fácilmente asignables. En la *Figura 4. 11*, se presenta el espectro infrarrojo de ambas PSU, con vibraciones características idénticas.



*Figura 4. 11 Espectro m-FTIR de PSU 16k y PSU 2.4k*

Se adjunta una tabla, *Tabla 4. 4* en la que se indican las señales características de la polisulfona. No se ha observado ningún pico extraño en ninguna de las dos polisulfonas, así que podemos considerar que ambos productos no contienen impurezas.

Tabla 4. 4 Asignación de las principales bandas de la PSU

<b>POLISULFONA</b>	
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3066	Tensión C-H (Aromático)
2968	Tensión simétrica C-H (Alifático)
2873	Tensión asimétrica C-H (Alifático)
1585	Tensión C-C (Aromático)
1488	Tensión C-C (Aromático)
1324	Tensión asimétrica Ar-SO <sub>2</sub> -Ar
1295	Tensión asimétrica Ar-SO <sub>2</sub> -Ar
1242	Tensión Ar-O-Ar
1169	Tensión simétrica Ar-SO <sub>2</sub> -Ar
1151	Tensión simétrica Ar-SO <sub>2</sub> -Ar
1106	Tensión simétrica C-O
1013	Deformación Ar-H en el plano
833	Deformación Ar-H fuera del plano
558	Deformación SO <sub>2</sub>

Con el fin de determinar la temperatura de degradación de las dos PSU, para seleccionar la temperatura de procesado para la preparación del nanocomposite, se ha realizado un análisis termogravimétrico en atmósfera de aire. En la *Figura 4. 12*, se ha representado los termogramas de PSU 2.4k y PSU 16k, observando que el inicio de la degradación de los ambas PSU comienza a temperaturas muy elevadas, por encima de los 400 °C. A partir de esa temperatura los polímeros sufren degradación en dos etapas. En una primera etapa, que ocurre entre 400-600 °C, se produce principalmente SO<sub>2</sub>, bencenos y fenoles. Mediante cromatografía de gases está reportado por Molnar<sup>5</sup> que se forman además otros productos como tolueno, estireno y xileno. En una segunda etapa, por encima de 600 °C es posible que se esté dando una degradación de los productos generados de reacciones secundarias.

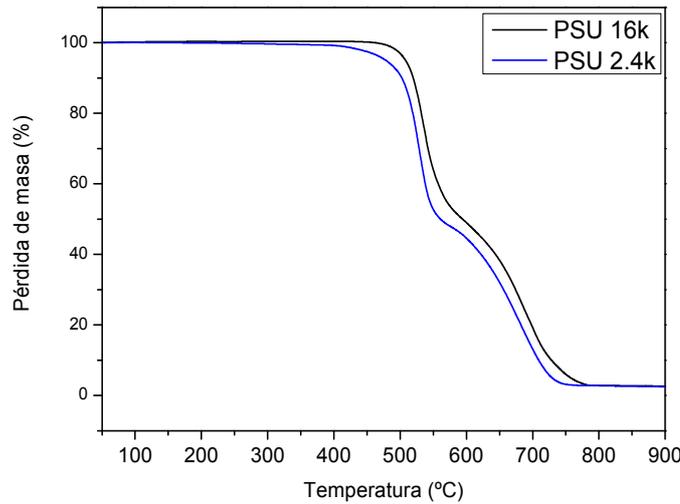


Figura 4. 12 Termograma de PSU 2.4k y PSU 16k en atmósfera de aire ( $40 \text{ ml.min}^{-1}$ ) y barridos de 50-900 °C a  $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) es un parámetro importante dentro del campo de la ingeniería. Un factor que puede afectar a su valor, es el peso molecular, y es bien conocido que a menor peso molecular, la  $T_g$  disminuye, puesto que aumenta el número de extremos de cadena, los cuales necesitan menos energía para iniciar su movimiento cooperativo. Está reportado en la literatura, que la polisulfona presenta una  $T_g$  muy elevada, en torno a  $185 \text{ }^\circ\text{C}$  debido fundamentalmente a su cadena principal que posee grupos sulfona, los cuales proporcionan rigidez a la cadena. Además no debemos olvidar que es un polímero de altas prestaciones con elevadas densidades de enmarañamiento lo que deriva en un valor tan elevado. En la siguiente Figura 4. 13 se representan los termogramas obtenidos para ambas polisulfonas registrado en un DSC en las condiciones previamente explicadas en el capítulo 2.

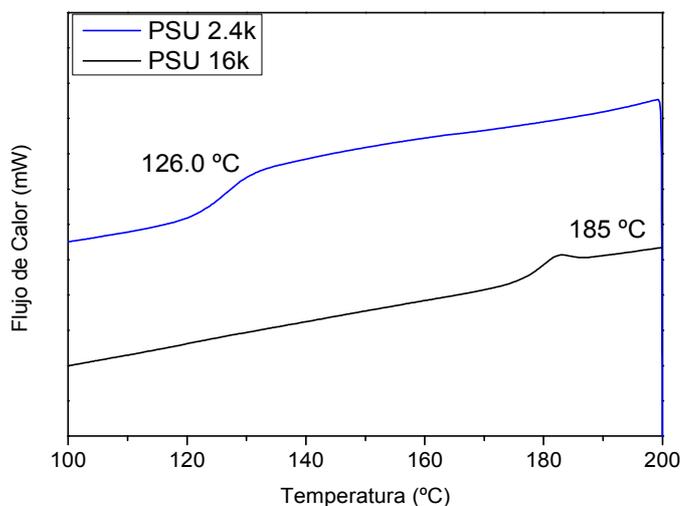


Figura 4. 13 Termograma para PSU 2.4k y PSU 16k obtenido en segundo barrido a velocidad de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$

El valor de  $T_g$  obtenido para PSU 2.4k está de acuerdo con el valor obtenido por Dizman<sup>4</sup> en su síntesis de una polisulfona con similar peso molecular.

Utilizando la clásica expresión que permite calcular el peso molecular del polímero ( $M_n$ ) de manera teórica a partir del valor de una  $T_g$  para el polímero de peso molecular infinito ( $T_{g\infty}$ ), se han estimados los pesos moleculares de ambas PSU:

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{K}{M_n} \quad [4.2]$$

$K$  es una constante empírica. Para poder conocer ambos valores se escogieron dos polisulfonas comerciales, de pesos moleculares 16000 y 26000 g.mol<sup>-1</sup> y se midieron las  $T_g$  de ambos por DSC obteniéndose un valor de  $K$  y  $T_{g\infty}$  de  $2.06 \times 10^5$  y 196.8 °C respectivamente. Un valor de peso molecular teórico pudo calcularse entonces, resultando 2900 g.mol<sup>-1</sup> y 17000 g.mol<sup>-1</sup> para PSU 2.4k y PSU 16k respectivamente. Estos valores calculados mediante la expresión [4.2] son teóricos y sólo serán utilizados para confirmar los resultados experimentales obtenidos por GPC y RMN-<sup>1</sup>H para la polisulfona sintetizada PSU 2.4k.

### 4.3 AZIDACIÓN DE POLISULFONA

El injerto de las cadenas de polisulfona en la superficie de las nanopartícula de  $\gamma$ -alúmina se ha llevado a cabo utilizando un tipo de las llamadas “reacciones click (*click-chemistry*)” a través del grupo terminal azida de las cadenas de polisulfona (PSU-N<sub>3</sub>) y las nanopartículas funcionalizadas con un doble enlace, introducido a través de la silanización de su superficie con viniltrimetoxisilano, y explicado en el capítulo anterior. La síntesis de PSU-N<sub>3</sub> se ha llevado a cabo en dos etapas, implicando en primer lugar la introducción de un átomo de Cl terminal y en segundo lugar a través de una sustitución nucleófila de este átomo por el grupo azida N<sub>3</sub>.

Previamente uno de los dos –OH terminales de la PSU fue protegido mediante una reacción de condensación con 4-clorofenil fenilsulfona con una relación 1:1. El procedimiento experimental y las condiciones de reacción fueron similares a las usadas en la síntesis de la PSU, explicada anteriormente. Las cantidades añadidas fueron: PSU 16k (4g, 0.25 mmol) o PSU 2.4k (4g, 1.66 mmol), 4-clorofenil fenilsulfona (0.065g, 0.25 mmol y 0.42g, 1.66 mmol para PSU 16k y PSU 2.4k respectivamente) y carbonato de potasio, (1 g, 7.2.mmol) en 100 ml de dimetil acetamida y 25 ml de tolueno. En la *Figura 4. 14* se ha esquematizado el proceso.

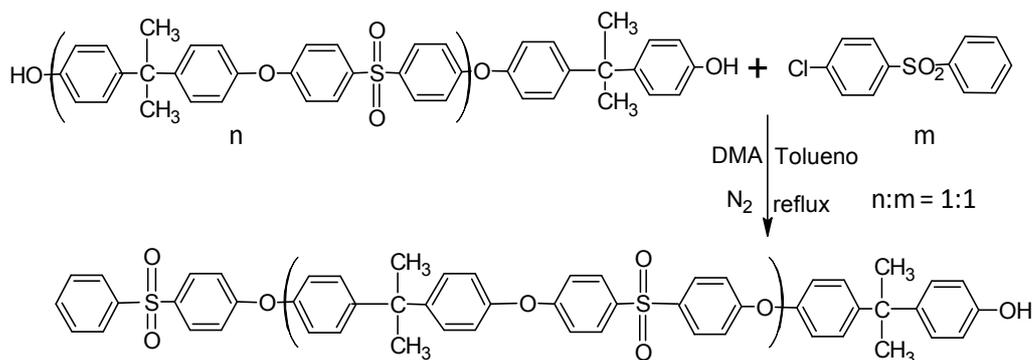


Figura 4. 14 Protección de un extremo OH de la polisulfona basado en procedimiento reportado por Dizman<sup>A</sup> para síntesis de polisulfona

Con este procedimiento se pretende proteger sólo un extremo de la cadena. Sin embargo podemos asumir que la posibilidad de que reaccione solo por un extremo es de un 50% y de que reaccione por los dos extremos, o por ninguno el 50% restante. Las cadenas que han sido protegidas por ambos extremos pueden ser eliminadas fácilmente en los lavados posteriores, y de esta manera la relación de cadenas con un extremo modificado frente a las cadenas con ningún extremo modificado será de 2 a 1.

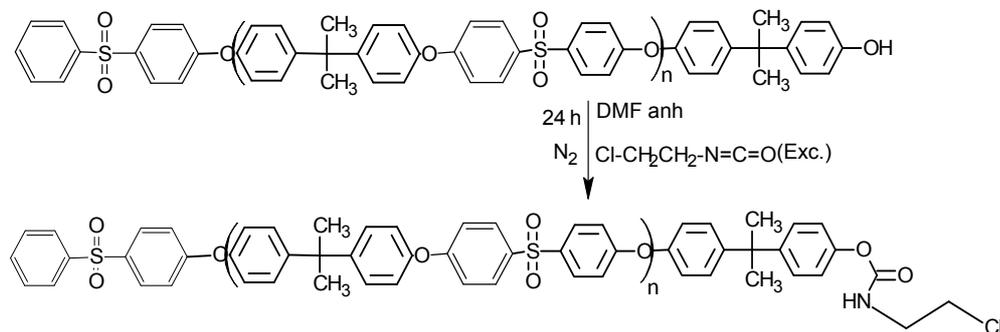
Para la reacción de cloración se buscó un grupo funcional que reaccionase rápidamente con el grupo OH del extremo de las cadenas de PSU, y es sabido que el grupo isocianato es muy reactivo con los grupos  $-OH$ , tal y como demostró Li<sup>1</sup> en la modificación de nanopartículas de alúmina con MDI, Gallego<sup>6</sup> modificando metilcelulosa con HDMI e incluso está reportado por Oprea<sup>7</sup> que es capaz de reaccionar con grupos fenólicos. Por este motivo se decidió trabajar con un reactivo que tuviera en un extremo un grupo cloro y en el otro extremo un grupo isocianato.

#### 4.3.1. Cloración de las cadenas de PSU

El  $-Cl$  terminal a través de una sustitución nucleófila con  $NaN_3$  es sustituido por el grupo  $N_3$ . Está reportado el elevado rendimiento de este proceso de sustitución<sup>8</sup>. Yilmaz<sup>9</sup> utilizó una vía similar para introducir un grupo azida en el extremo de una cadena de PSU a partir de una cloración, pero en lugar de utilizar un isocianato, lo hizo a través de un órgano silano con un Cl terminal

La sustitución nucleófila se realizó de la siguiente forma: se añadieron 10 g de PSU en un matraz tipo *Schlenk* y se burbujó  $N_2$  gas en su interior durante 60 min. Una vez transcurrido este tiempo fueron inyectados 100 ml de DMF anhidro hasta disolver el polímero. Posteriormente se introdujo 2-cloroetil isocianato en exceso (1/2 molar) y se dejó agitando durante 24 horas a temperatura ambiente, manteniendo siempre la atmósfera de  $N_2$ . Después de transcurrido el tiempo la mezcla de reacción se vertió en metanol frío precipitando el producto de reacción. Se filtró, se lavó con metanol/agua varias veces, y se

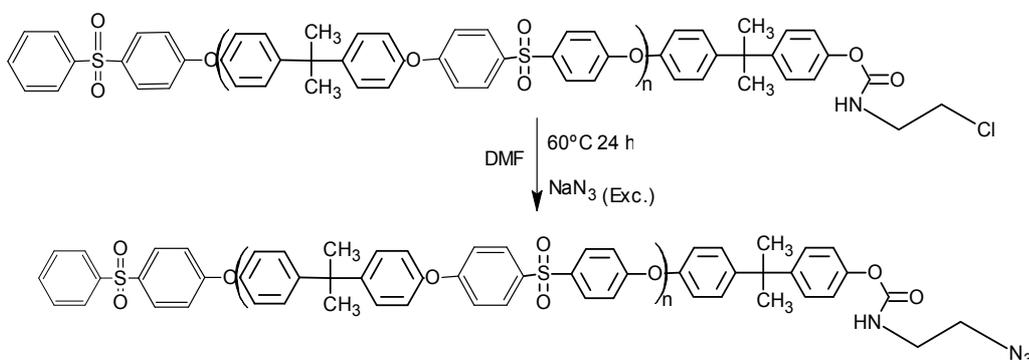
dejó secando en una estufa de vacío durante 12 horas a 100°C. El esquema de la reacción se puede ver en la *Figura 4. 15*.



*Figura 4. 15 Esquema de reacción de cloración de la PSU*

#### 4.3.2. Azidación de las cadenas de PSU

Se disolvieron 10 g de PSU clorada (PSU-Cl) en 100 ml DMF y se añadió NaN<sub>3</sub> en exceso (1/10 molar). Se mantuvo la disolución bajo agitación durante 24 horas a 60 °C. Transcurrido este tiempo se dejó enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente y se vertió lentamente en una mezcla fría de metanol/agua. El producto precipitado se lavó exhaustivamente con metanol/agua y se secó en una estufa de vacío a 100 °C durante 12 horas. Se muestra el esquema de reacción en la *Figura 4. 16*.

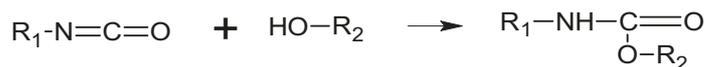


*Figura 4. 16 Esquema de reacción de azidación de la PSU*

Obtenida la PSU clorada y el producto final (PSU-N<sub>3</sub>), se ha caracterizado por diversas técnicas con el objetivo de confirmar la modificación del extremo de la cadena con grupos cloro. Los resultados se presentan por técnica utilizada.

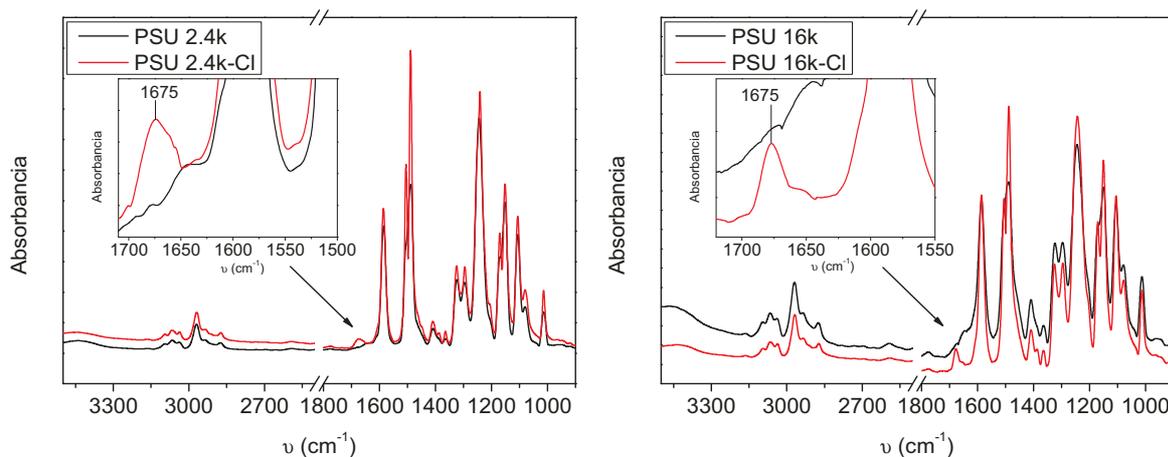
*i. Espectroscopía infrarroja en el rango medio, m-FTIR*

Una manera sencilla de comprobar el éxito de la modificación es emplear la técnica de espectroscopía infrarroja, identificando el grupo uretano que resulta tras la síntesis del grupo isocianato con el fenol, tal y como muestra el esquema en la siguiente *Figura 4. 17*. La banda asignada a la vibración de grupo carbonilo suele ser intensa y puesto que esta modificación sólo se produce en el extremo de la cadena polimérica es necesario buscar una señal lo suficientemente intensa como para que pueda ser claramente identificada.



*Figura 4. 17 Esquema teórico para la formación de grupo uretano a partir del grupo isocianato y un grupo alcohol*

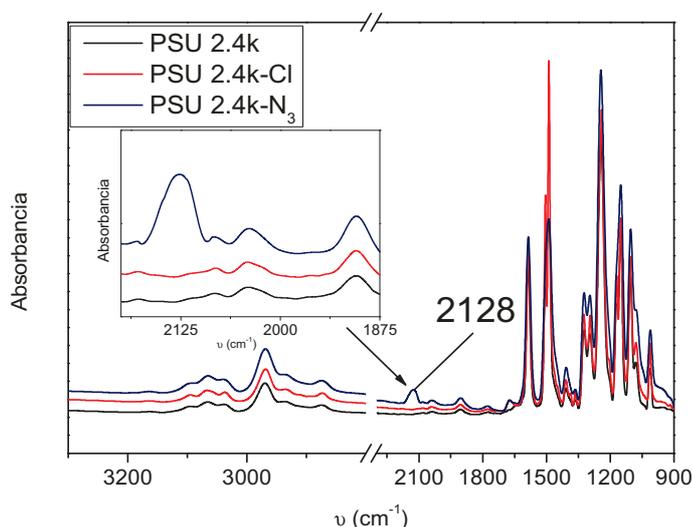
En la *Figura 4. 18* se ha representado los espectros infrarrojos para las dos polisulfonas utilizadas en este trabajo a) PSU2.4k y b) PSU 16k. La vibración por tensión del grupo C=O uretano aparece a  $1675\text{ cm}^{-1}$  en ambos casos.



*Figura 4. 18 Espectro m-FTIR para a) PSU 2.4k-Cl, y b) PSU 16k-Cl incluyendo zoom en torno a la señal del carbonilo a  $1675\text{ cm}^{-1}$*

Tal y como sugieren algunos autores para azidaciones en diferentes nanopartículas como Ranjan<sup>10</sup> que ha utilizado nanopartículas de SiO<sub>2</sub> o Tao<sup>11</sup> que estudió la azidación en nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, la técnica de FTIR proporciona evidencia suficiente para la azidación de diferentes sustancias. Sin embargo cuando la relación sustrato/azida es muy alta, como en nuestro caso, y sobre todo para las cadenas de PSU de alto peso molecular, la detección de los picos característicos se hace difícil.

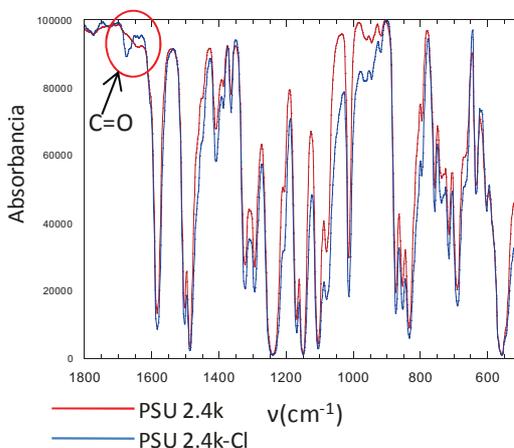
La vibración característica del grupo azida de PSU- $N_3$  aparece a  $2128\text{ cm}^{-1}$  y es asignado a la vibración por tensión asimétrica tal y como se observa en la *Figura 4. 19*. Sin embargo, sólo se ha podido detectar la presencia del grupo azida para PSU 2.4k, mientras que para PSU 16k no ha sido posible debido al menor número de extremos susceptibles a la azidación por ser la cadena de mayor peso molecular.



*Figura 4. 19* Espectros *m*-FTIR de PSU 2.4k-Cl y PSU 2.4k- $N_3$ , incluyendo PSU sin funcionalizar. En la figura insertada se ha representado un zoom en torno a  $2100\text{ cm}^{-1}$

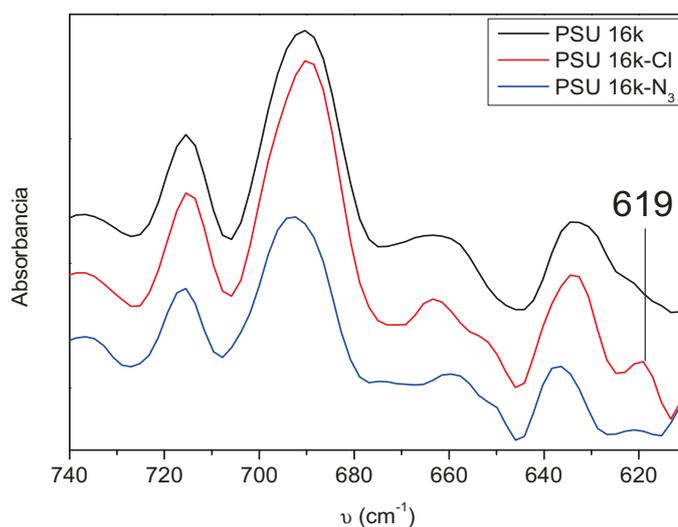
**ii. Espectroscopía infrarroja por Reflexión Total Atenuada, ATR**

PSU 2.4k además fue caracterizado por espectroscopía ATR para confirmar la presencia de este grupo carbonilo. En la *Figura 4. 20* se muestra los espectros, donde se puede identificar la banda del carbonilo en torno a  $1680\text{ cm}^{-1}$ . Se concluye que la primera etapa, cloración de las cadenas de PSU, ha sido correcta en ambos polímeros.



*Figura 4. 20* Espectro ATR de PSU 2.4k-Cl, con círculo rojo se destaca señal de carbonilo

Debido a la imposibilidad de confirmar la presencia de grupos azida en PSU 16k mediante FTIR, se completó la caracterización por ATR con el objetivo de verificar la presencia del grupo azida. Se comprobó la desaparición de una señal asignada al enlace Cl-C que está presente en PSU 16k clorada a  $619\text{ cm}^{-1}$  y que desaparece una vez realizada la reacción de azidación. Este resultado sugiere que se ha producido la sustitución nucleófila del grupo cloro por el grupo azida. En la *Figura 4. 21* se presenta los espectros de ATR.



*Figura 4. 21* Espectros ATR de PSU 16k, PSU 16k-Cl, PSU 16k-N<sub>3</sub> en la zona en torno a  $700\text{ cm}^{-1}$

Las señales que se han mostrado hasta ahora indican que la modificación del extremo de cadena se ha realizado con éxito y que se han introducido extremos azidados en la cadena de la polisulfona. Aunque cabe comentar que debido a que se introduce un grupo funcional por cadena las señales observadas no son excesivamente intensas tanto en la etapa de la cloración como en la parte de la azidación.

### *iii. Análisis termogravimétrico, TGA*

Previo a la etapa de injerto se analizó la estabilidad térmica de ambas polisulfonas mediante TGA en atmósfera de aire para confirmar que no se habían visto afectadas por los diferentes procesos que habían sufrido durante la funcionalización y se comprobó que se producía un retraso importante en el inicio de la degradación de las muestras. Esto nos puede hacer pensar que tal vez durante los sucesivos procesos de disolución y precipitación se han ido eliminando las cadenas más cortas de los polímeros, *Figura 4. 22*. No se ha estimado de nuevo el peso molecular, pero podemos confirmar que las cadenas no han sufrido ningún tipo de degradación, manteniéndose la transición vítrea en los mismos valores obtenidos antes de las modificaciones.

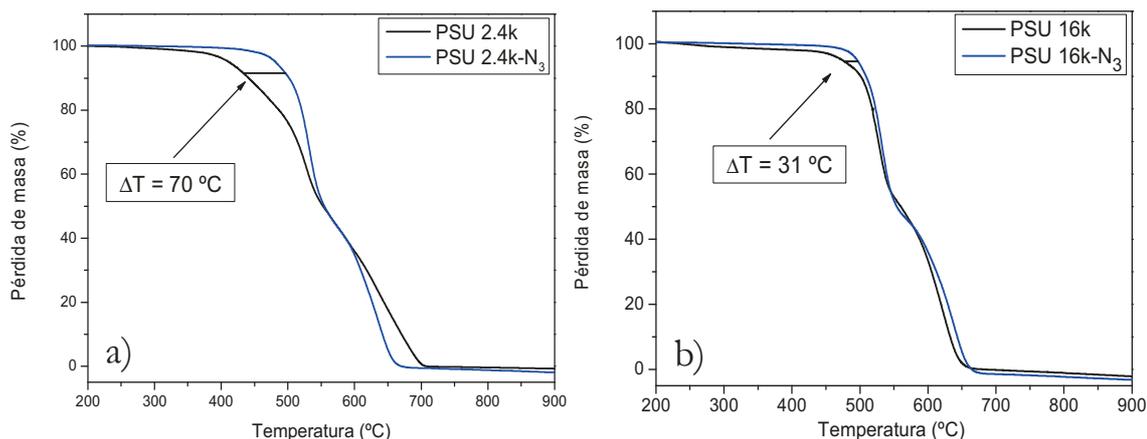


Figura 4. 22 Termogramas de a) PSU 2.4k y PSU 2.4k-N<sub>3</sub> y b) PSU 16k-N<sub>3</sub>, en atmósfera de aire

## 4.4 INJERTO DE CADENAS DE POLISULFONA EN LAS NANOPARTÍCULAS

### 4.4.1. Reacción azida-doble enlace

La cicloadición 1,3-dipolar-alquino azida, popularmente conocidas como "*click chemistry*", han sido ampliamente investigadas y utilizadas en diferentes campos, debido a que este tipo de reacciones se producen rápidamente, con alta selectividad, especificidad y bajo condiciones suaves<sup>6-8</sup>. Binder<sup>7</sup> realizó un estudio exhaustivo del mecanismo de las reacciones "*click*" para diferentes polímeros y sustratos y habitualmente con triples enlaces, en lugar de dobles enlaces (reacción azida-triple enlace). Así que el reto en este trabajo ha sido desarrollar una "*click chemistry*" pero entre un grupo vinil que se ha injertado en la superficie de la alúmina y el grupo azida terminal de la polisulfona. Sin embargo, los dobles enlaces reaccionan con muy bajo rendimiento sobre todo si no presentan sustituyentes atractores de electrones. Ha sido reportada esta reacción azida-doble enlaces, pero con C=C tensionados<sup>12</sup> como los que presentan las estructuras carbonosas, como nanotubos o grafeno<sup>13</sup>. En este caso, el enlace está suficientemente tensionado y la reacción tiene lugar con un rendimiento moderado. Para acelerar la reacción por tanto en nuestro sistema, otra alternativa es activar con grupos electro-donores el grupo azida de las cadenas de PSU. El método seleccionado para introducción del grupo azida, no contempla la activación de éste. No obstante, podemos destacar el trabajo de Scheiner<sup>14</sup> donde confirma la presencia de aductos de triazolina al incrementar la temperatura por encima de 80 °C al trabajar con 1-hexeno y compuestos azidados. En la siguiente *Figura 4. 23* se muestra el esquema de reacción entre un doble enlace y un compuesto azidado para formar un grupo triazolina. Así, aumentando la temperatura de reacción se espera un aumento en el rendimiento. Por este motivo el proceso de injerto se realizó a 160 °C durante 72 horas tal y como se explica más adelante.

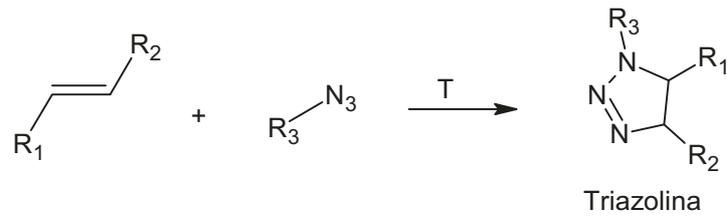
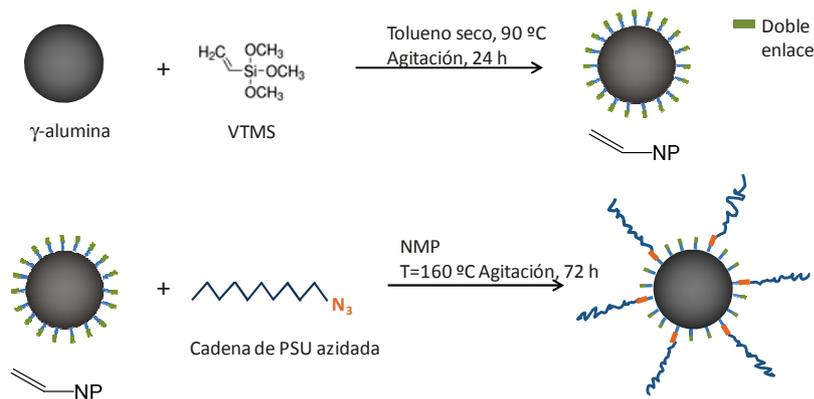


Figura 4. 23 Esquema de formación de la triazolona a partir de un doble enlace y un grupo azida

#### 4.4.2. Injerto de PSU-N<sub>3</sub> en nanopartículas funcionalizadas con VTMS.

Como se ha explicado anteriormente, el anclaje se hizo a través de la reacción azida-doble enlace con PSU-N<sub>3</sub> y alúmina funcionalizada con un doble enlace, utilizando el método comúnmente conocido como “*grafting to*”. Mediante este método se obtienen densidades de injerto de bajas a moderadas. El método de síntesis se detalla a continuación: se dispersaron 9 g de partículas de alúmina funcionalizadas con dobles enlaces (teniendo en cuenta una densidad de 0.69 moléculas.nm<sup>-2</sup>, 1.86 mmoles) en 50 ml de NMP. Entonces, se añadió a una mezcla de PSU-N<sub>3</sub> (3.72 mmoles) y 250 ml de NMP, resultando una disolución con una relación molar de 1:2 respecto a dobles enlaces/PSU-N<sub>3</sub>. Se mantuvo la reacción a 160 °C en atmósfera de N<sub>2</sub> durante 72 h. Transcurrido este tiempo se dejó enfriar la reacción hasta temperatura ambiente, y se realizaron varios ciclos de lavado y centrifugado en NMP para eliminar la PSU no reaccionada. Se dejó secando el producto final en una estufa de vacío a 150 °C durante 12 h. En la *Figura 4. 24* se muestra el esquema para el injerto de las cadenas de PSU, incluyendo la primera etapa de silanización para introducir el doble enlace en la superficie de la nanopartícula.



Donde cada cadena anclada corresponde con:

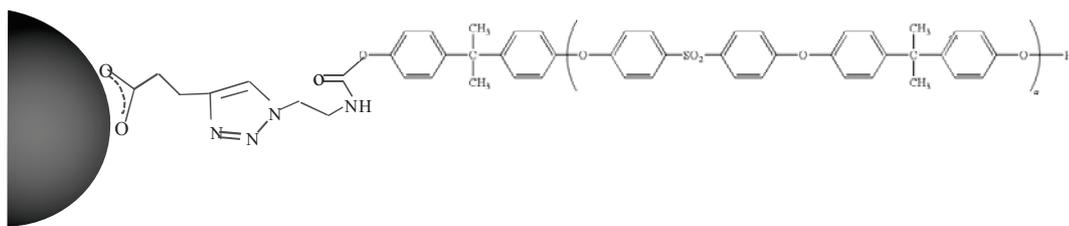


Figura 4. 24 Esquema de reacción de injerto de PSU-N<sub>3</sub> en nanopartículas de alúmina

El anclaje de la cadena fue confirmado por las técnicas de FTIR, ATR y XPS, y el cálculo de la densidad de injerto ( $\sigma$ ) se realizó a partir de la pérdida de materia orgánica por análisis termogravimétrico. Cada una de las caracterizaciones se presenta a continuación por técnica utilizada. Se han empleado diferentes técnicas porque es de esperar que las señales que se observarán de la polisulfona nuevamente sean débiles ya que está comprobado que las señales que se obtienen con los cerámicos son muy intensas y pueden solapar con las señales características del polímero. Además estas nanopartículas ya habían sido funcionalizadas con moléculas orgánicas (VTMS), así que se añade otra complicación para detectar la polisulfona injertada. No obstante se intentó encontrar alguna señal que se pudiera asignar a la PSU diferentes a las vibraciones características del VTMS.

#### i. Espectroscopía infrarroja en el rango medio, *m*-FTIR

Los espectros FTIR de alúmina-silano y de las nanopartículas con cadenas de PSU se presentan en la siguiente Figura 4. 25. Con PSU injertada se observa claramente la desaparición de la señal del grupo vinilo a 1602 cm<sup>-1</sup> y 1411 cm<sup>-1</sup> indicando que ha tenido lugar el enlace azida/doble enlace.

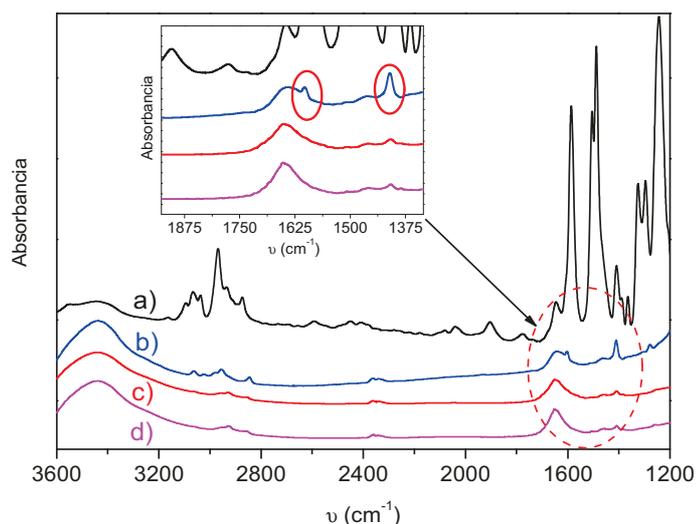
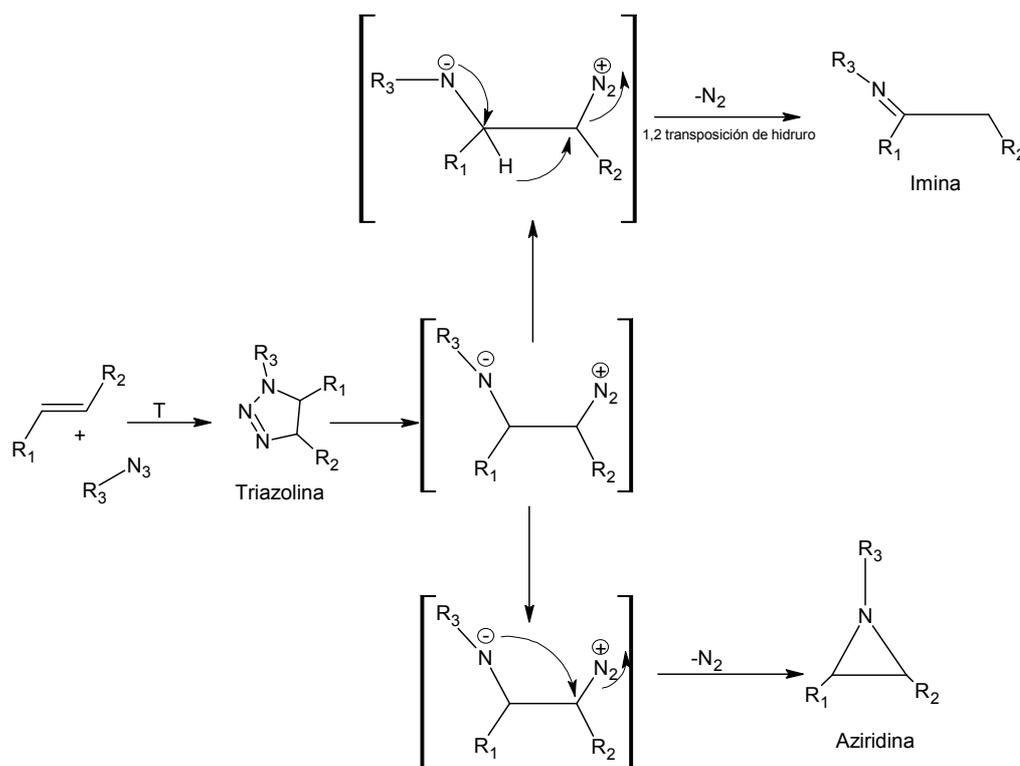


Figura 4. 25 Espectros *m*-FTIR de a) PSU, b) alúmina-VTMS c) alúmina-PSU 2.4k, d) Alúmina-PSU 16k, se incluye zoom sobre 1500 cm<sup>-1</sup>

El grupo que se forma cuando reacciona la azida con el doble enlace es un grupo triazolina<sup>15</sup>. Sin embargo, en la mayoría de los casos, estos grupos son inestables a altas temperaturas y se descomponen para formar estructuras aziridina o imina, mayoritariamente grupos imina. En la *Figura 4. 26* se ha representado un esquema de la formación y mecanismos de estos grupos funcionales.



*Figura 4. 26* Descomposición de la triazolona y formación de imina y/o aziridina

Durante el transcurso de la reacción, al llevarse a cabo a alta temperatura es fácil que la triazolona que se va generando, descomponga para formar la imina, con pérdida de N<sub>2</sub>, más estable que la triazolona original. Este grupo tiene una banda de vibración característica a 1652 cm<sup>-1</sup>, la cual puede ser utilizada para verificar el anclaje. En la *Figura 4. 27* se presenta el espectro de infrarrojo, en el cual se confirma la presencia del grupo imina por la aparición de una nueva señal en torno a 1652 cm<sup>-1</sup> asignada a la vibración de tensión<sup>16</sup> del enlace -C=N. Sin embargo esta nueva señal está ligeramente solapada con la señal asignada a la vibración por flexión del grupo OH que se observa a 1634 cm<sup>-1</sup>, debido a la presencia de estos grupos en la superficie de las nanopartículas. Calculando la relación de áreas entre las señales a 1634-1652 cm<sup>-1</sup> (A1) y la señal correspondiente a la vibración por tensión del grupo OH que se encuentra por encima de 3200 cm<sup>-1</sup> (A2), *Tabla 4. 5*, se puede evaluar si los cambios en la banda en torno a 1634 cm<sup>-1</sup> son debidos a la presencia de los grupos hidroxilos o por el contrario los cambio respecto a la alúmina sin modificar, son debidos además a la presencia del grupo imina. Cuando las nanopartículas están funcionalizadas con cadenas de PSU la relación de bandas es incluso tres veces mayor, comparada con la alúmina sin modificar, lo

que puede confirmar la sospecha de un solapamiento entre la señal de la imina y la señal del grupo OH. Por lo que en conclusión, se puede establecer la presencia de grupos imina, confirmando el de injerto de las cadenas de polisulfona.

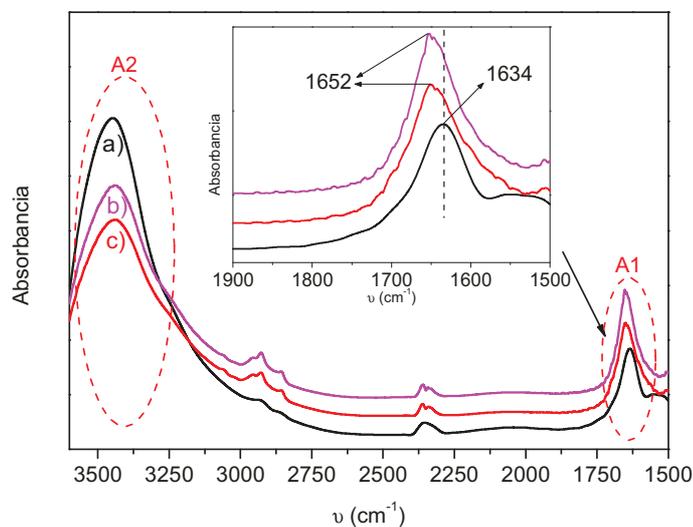


Figura 4. 27 Espectros FTIR de alúmina, alúmina-PSU 2.4k, alúmina-PSU 16k, se incluye zoom a 1700  $\text{cm}^{-1}$

Tabla 4. 5 Relación de áreas A1/A2 de alúmina, alúmina-PSU 2.4k, alúmina-PSU 16k

Muestra	$A1_{(1634-1652 \text{ cm}^{-1})}/A2_{(3200 \text{ cm}^{-1})}$
Alúmina	0.036
Alúmina- PSU 2.4k	0.108
Alúmina- PSU 16k	0.106

### ii. Espectroscopía infrarroja por Reflexión Total Atenuada, ATR

Se analizaron las nanopartículas de alúmina funcionalizadas con cadenas de PSU 16k mediante espectroscopía de reflexión atenuada (ATR), Figura 4. 28. Mediante esta técnica se observaba una señal en torno a 1272  $\text{cm}^{-1}$  y que había sido asignada al enlace  $\text{C}=\text{C}$  del silano. Una vez producido el injerto esta señal desaparece debido al proceso de injerto. Sin embargo, todavía se contempla la señal a 1410  $\text{cm}^{-1}$ , pero esta señal se debe a la presencia de PSU 16k tal y como se muestra en el zoom que se ha incluido en la Figura 4. 28.

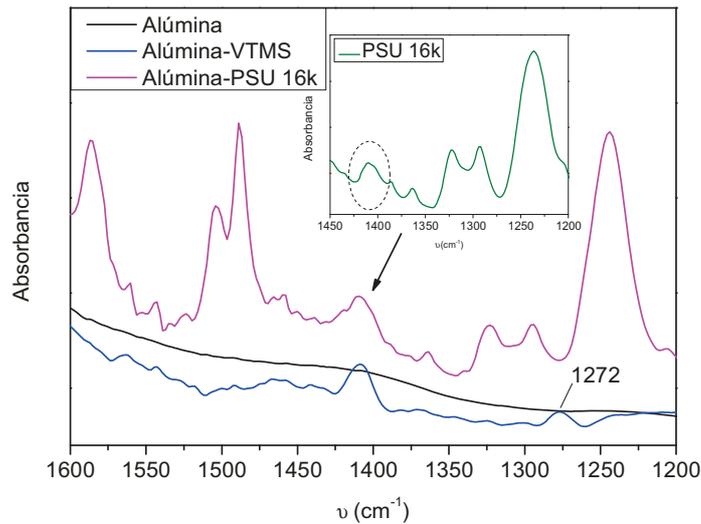


Figura 4. 28 Espectro ATR de alúmina, alúmina-VTMS y alúmina-PSU 16k

### iii. Espectroscopía infrarroja por Raman, FT-Raman

Se realizó también un análisis por espectroscopía de Raman, *Figura 4. 29*, ya que mediante esta técnica se observa muy bien las señales emitidas por la polisulfona, y nuevamente se comprueba la desaparición de las señales asignadas a la vibración del doble enlace.

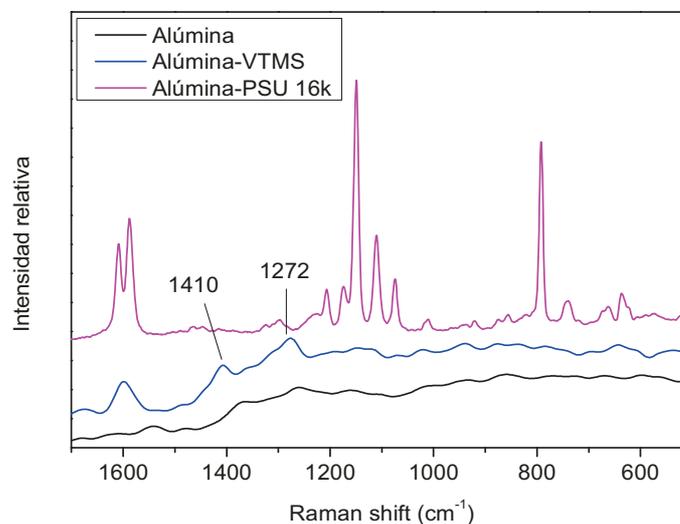


Figura 4. 29 Espectro Raman de alúmina, alúmina-VTMS y alúmina-PSU 16k

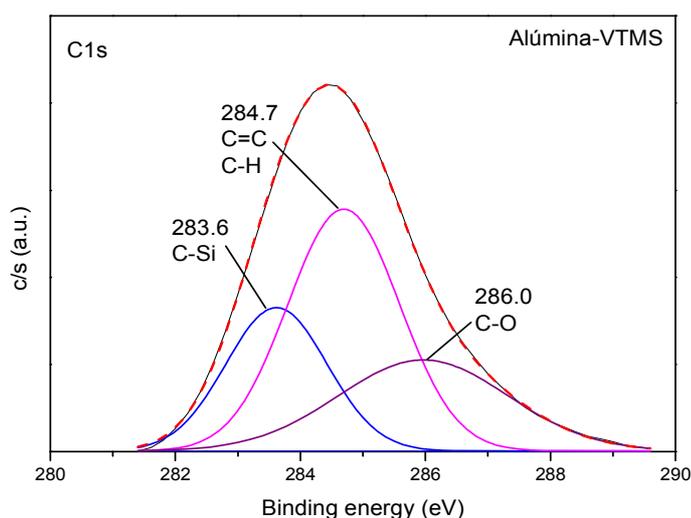
Por ambas técnicas (ATR, Raman) se evidencia la desaparición de la señal asignada al doble enlace del agente modificador a 1272  $\text{cm}^{-1}$ , lo que confirma el éxito del proceso de injerto.

En resumen, por espectroscopía se ha podido confirmar la formación del enlace imina y la desaparición de los dobles enlaces del silano, debido al proceso de injerto de las cadenas de PSU.

#### iv. Espectroscopía de Fotoemisión de Rayos X, XPS

A continuación se muestran las curvas del nivel del C1s obtenidas con sus correspondientes deconvoluciones que demuestran la presencia de polisulfona en la superficie de las nanopartículas, N1s que confirma la presencia del enlace C-N y Si1p para comprobar la presencia de Si-C, ya que esta señal desaparece en la curva C1s debido a la disminución de la señal por la presencia de las cadenas de polisulfona.

El XPS C1s de la alúmina silanizada, *Figura 4. 30*, muestra un pico predominante a 284.7 eV (C=C) y dos picos más débiles a 283.6 eV (C-Si) y a 286.0 eV (C-O)<sup>17,18</sup>. La presencia del pico a 285.9 eV confirma lo que ya se había observado mediante esta técnica para O1s, que todavía hay presencia de grupos OCH<sub>3</sub> de la molécula de silano que no han reaccionado.



*Figura 4. 30* Curva del nivel C1s Alúmina silanizada, XPS

Tras el proceso de *grafting* las señales obtenidas al analizar la curva se modifican claramente como muestran las *Figura 4. 31* y *Figura 4. 32*. Aparecen nuevas señales que son asignadas a la polisulfona y desaparecen las señales que indicaban la presencia de grupos silano, como la que indicaba la presencia del enlace C-Si, ya que hay que tener en cuenta que sólo se encuentra un enlace C-Si frente al mayor número de enlaces C-O y C-S que se incorporan tras el proceso de injerto. Las señales que aparecen corresponden a la presencia de polisulfona ya que coinciden claramente con lo que se encuentra en bibliografía para este polímero<sup>19</sup> y que corresponden al enlace C-C, C-S y C-O. Vemos como se mantiene la señal en torno a 284-285 eV que corresponde al enlace C=C y las nuevas señales que se observan son las debidas al enlace C-S que aparece en torno a 285.3/285.4 que coincide exactamente

con lo que se encuentra en bibliografía<sup>20</sup>. Respecto a la otra nueva señal encontrada por encima de 286eV, puede asignarse al enlace C-O y C-N indistintamente<sup>21,22</sup>. Realmente no es posible distinguir entre ambas señales, pero se han incluido las curvas del nivel N1s que confirman la presencia del enlace C-N en las *Figura 4. 31* y *Figura 4. 32*. Por otro lado, se ha comprobado que el área del pico por encima de 286 es el doble del área del pico a 285 eV, resultado lógico debido a que el número de enlaces C-S es más o menos la mitad del número de enlaces C-O + C-N.

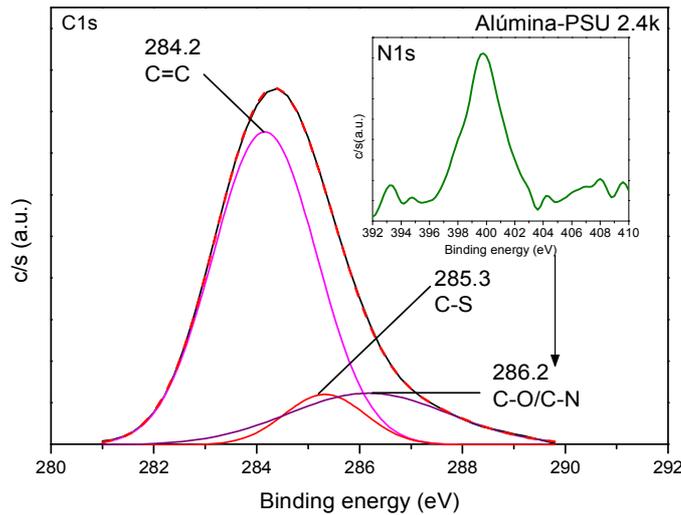


Figura 4. 31 Curvas del nivel C1s y N1s Alúmina-silano-PSU 2.4k

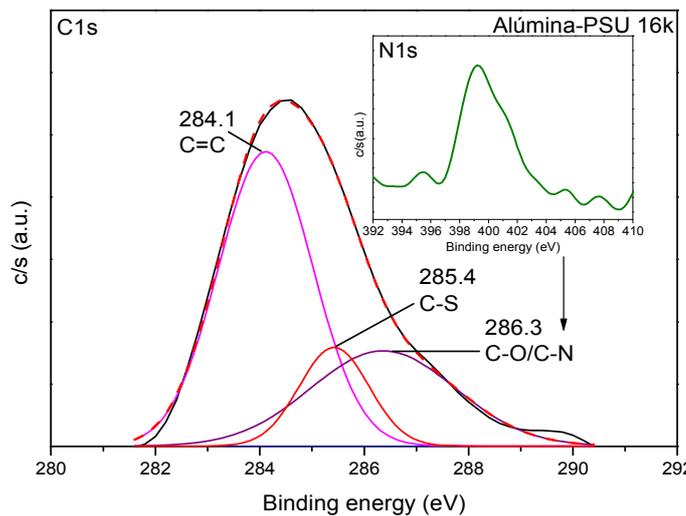


Figura 4. 32 Curvas del nivel C1s y N1s Alúmina-silano-PSU 16k

Se muestra a continuación los espectros correspondientes al enlace Si-C, región Si2p, *Figura 4. 33*, que se encuentra a una energía de enlace en torno a 100 eV<sup>23</sup> y que confirma la presencia de este enlace tras la incorporación de las cadenas de polisulfona, pero debido a

que sólo se encuentra un enlace de este tipo por cada cadena injertada, ya no es posible detectarla en la curva C1s. La señal encontrada para Si2p es mucho más débil para el caso de las nanopartículas funcionalizadas con PSU 16k debido a su mayor peso molecular en comparación con PSU 2.4k.

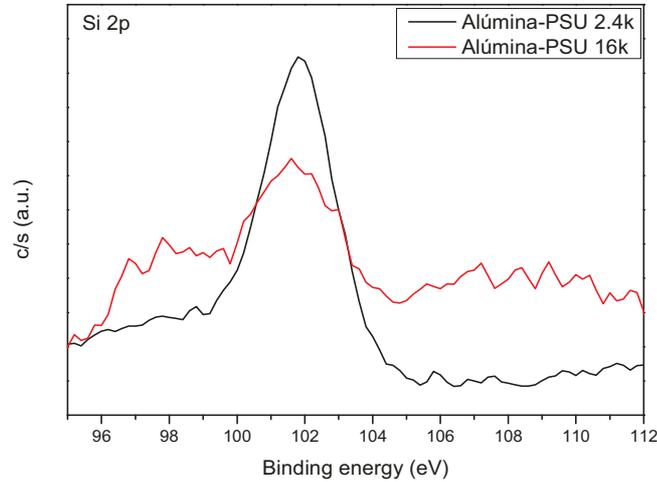


Figura 4. 33 Curva de nivel Si1p Alúmina-PSU 2.4k y Alúmina-PSU 16k, XPS

#### v. Análisis termogravimétrico, TGA

Se estimó la densidad de injerto mediante TGA en atmósfera de aire, Figura 4. 34, y aplicando la siguiente expresión [4.3] se calculó la densidad de injerto ( $\sigma$ ) finalmente obtenida para ambas polisulfonas.

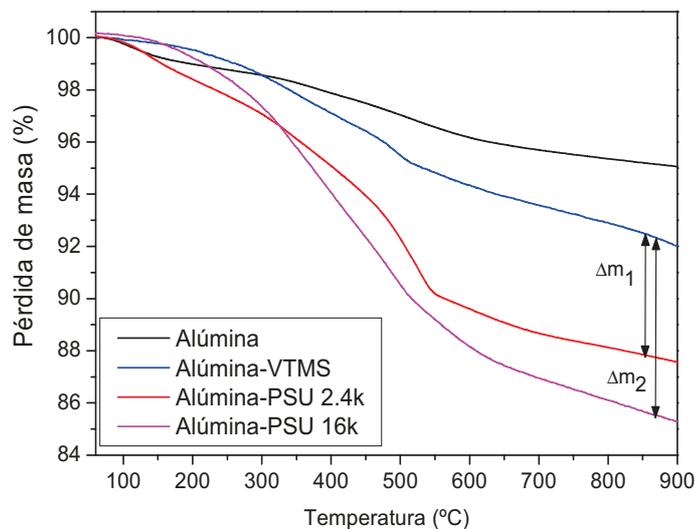


Figura 4. 34 Termogramas de alúmina y alúmina modificada con PSU 2.4k y PSU 16k en atmósfera de aire

$$\sigma = \frac{\Delta m \cdot N_A}{(100 - \Delta m) \cdot M \cdot S_p \cdot 10^{18}} \quad [4. 3]$$

Donde  $\Delta m$  es la pérdida de masa de la cadena de polisulfona,  $M$  será el peso molecular de la cadena injertada y  $S_p$  el área específica de la nanopartícula.

Por tanto, con esta expresión se han calculado unas densidades de injerto ( $\sigma$ ) de 0.069 cadenas por  $\text{nm}^2$  y 0.015 cadenas por  $\text{nm}^2$  para la PSU 2.4k y PSU 16k respectivamente. Ambos valores se encuentra dentro del rango reportado por Yamamoto<sup>3</sup> para distintos sistemas en este tipo de injerto denominado *Grafting to* que lo establece entre 0.001-0.05 cadenas. $\text{nm}^{-2}$ .

#### vi. *Estabilidad en Acetona*

Tras estimar las densidades de injerto, es necesario estudiar si la presencia de las cadenas de PSU modifica de alguna manera el comportamiento y estabilidad de las nanopartículas. Por lo que se realizó un estudio de estabilidad tanto de las nanopartículas de partida como de las nanopartículas modificadas con cadenas de polisulfona. Para ello se prepararon dispersiones en acetona al 0.1% en peso y fueron sometidas a un proceso de sonicación durante 30 minutos. Estas dispersiones fueron observadas durante una semana comprobándose que con las densidades de injerto alcanzadas, era posible obtener unas dispersiones estables incluso hasta una semana, tal y como se comprueba en la *Figura 4. 35* donde el vial de la izquierda (1) corresponde a la dispersión preparada para la alúmina de partida, la cual ya ha decantado completamente, en cambio en los otros dos viales (2, 3), todavía se observa una dispersión blanquecina. Se confirma entonces que las cadenas de polímero pueden ser usadas para generar una estabilidad coloidal en acetona, y esto se consigue por la atracción entre las superficies de las partículas<sup>24</sup>. Esta estabilización debido a las capas adsorbidas sobre las partículas dispersadas se llama estabilización estérica. En general, cualquier polímero que es adecuadamente soluble en el medio de dispersión es eficaz como un agente estabilizante. Es sabido que la polisulfona no es totalmente soluble en acetona<sup>25</sup>, pero es capaz de hincharse parcialmente en este disolvente, por lo que podemos considerar que este efecto es suficiente para inducir un proceso estérico.

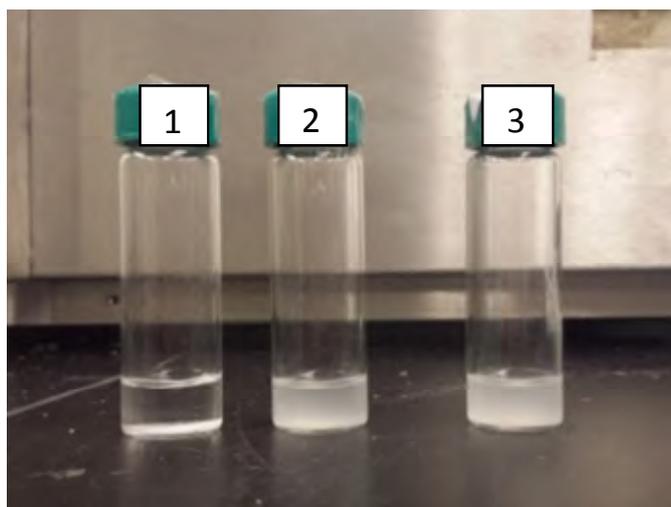


Figura 4. 35 Estabilidad de la alúmina de partida (1) y alúmina funcionalizada con PSU 2.4k (2) y PSU 16k (3) en acetona

*vii. Dispersión dinámica de luz, DLS*

Las nanopartículas de alúmina fueron estudiadas por dispersión dinámica de luz (DLS) para conocer el efecto de la modificación de su superficie empleando diferentes disolventes, un buen disolvente (DMF) y un mal disolvente de la polisulfona (THF), para confirmar si la presencia de las cadenas de polisulfona era determinante en la estabilidad de las nanopartículas. Se prepararon suspensiones al 1% en peso y fueron sometidas a una sonicación de muy alta potencia durante varios minutos. Posteriormente antes de realizar la medida las suspensiones eran filtradas con un filtro de teflón con un tamaño de poro de 0.45 micras.

A continuación se muestran los resultados obtenidos tras el análisis por DLS. Las suspensiones preparadas en THF no muestran ninguna variación en su comportamiento, demostrándose la presencia de grandes aglomerados (> 5000 nm) antes y después de ser modificados, es decir, que la presencia de recubrimiento orgánico no ayuda a mejorar la dispersión, *Figura 4. 36*. Era lo esperado ya que como se acaba de indicar, el THF es considerado como un mal disolvente para la polisulfona.

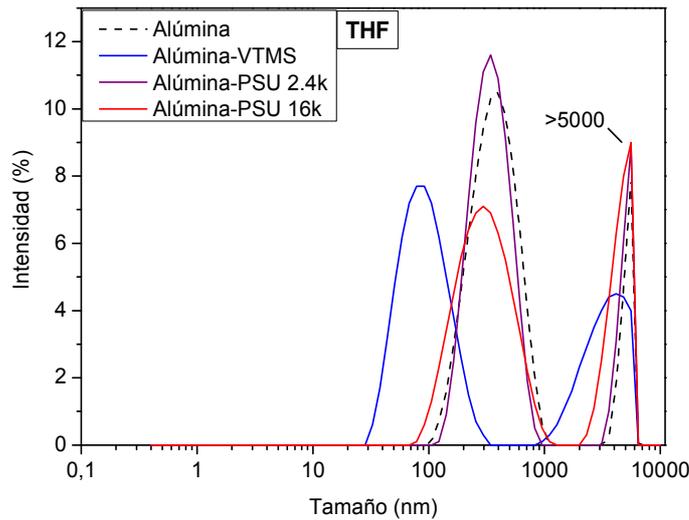


Figura 4. 36 Diámetros hidrodinámicos por DLS de nanopartículas de alúmina de partida y modificadas, dispersión en THF

En cambio, en presencia de un buen disolvente como es la DMF, desaparecen los grandes aglomerados cuando las nanopartículas son modificadas y ya no se observan aglomerados de tamaños superiores a 5000 nm, Figura 4. 37. Esto confirma que la presencia del recubrimiento es suficiente para mejorar la dispersión tal y como se ha comprobado por microscopía de transmisión electrónica (TEM), que es mostrado más adelante en este mismo capítulo, donde se observa la morfología de las nanopartículas al desagregarse y se forman además suspensiones más estables tal y como se ha demostrado en la preparación de suspensiones en acetona como medio dispersante.

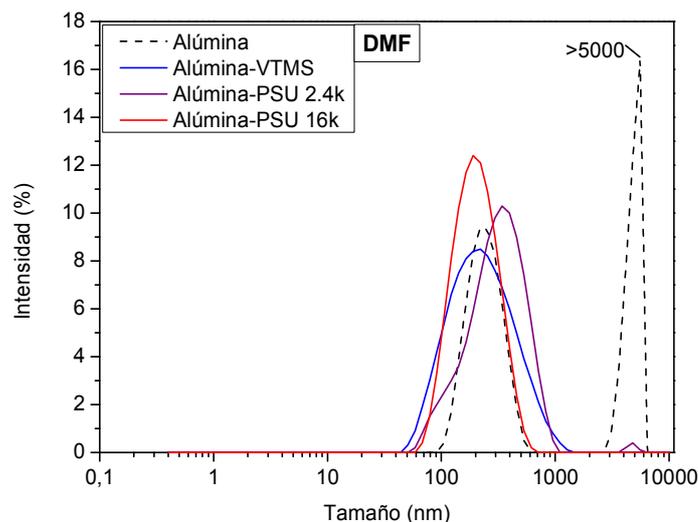


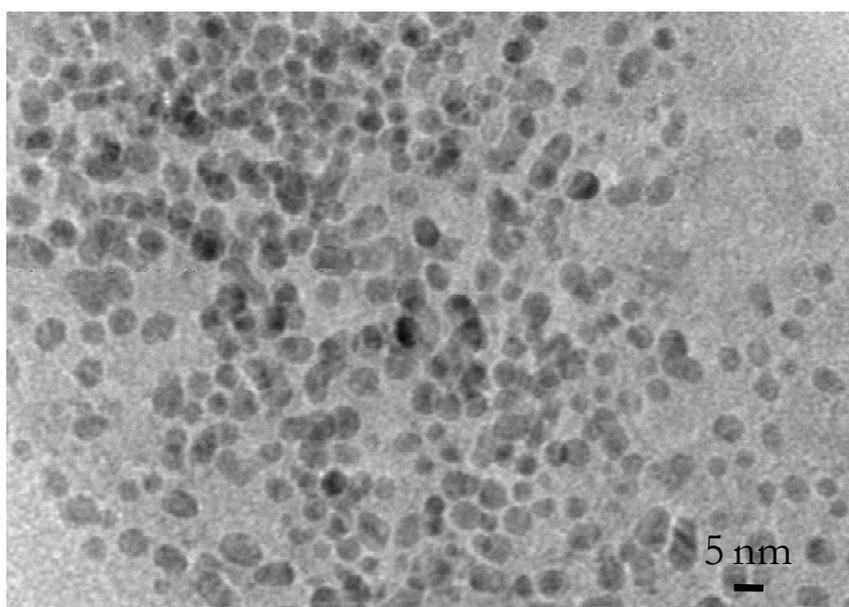
Figura 4. 37 Diámetros hidrodinámicos por DLS de nanopartículas de alúmina de partida y modificadas, dispersión en DMF

Podemos concluir por tanto que la presencia de las cadenas de polisulfona tiene un efecto positivo sobre el comportamiento de las nanopartículas en otros medios diferentes al agua. Conclusión positiva ya que nos permitirá usar diferentes disolventes a la hora de trabajar con las nanopartículas.

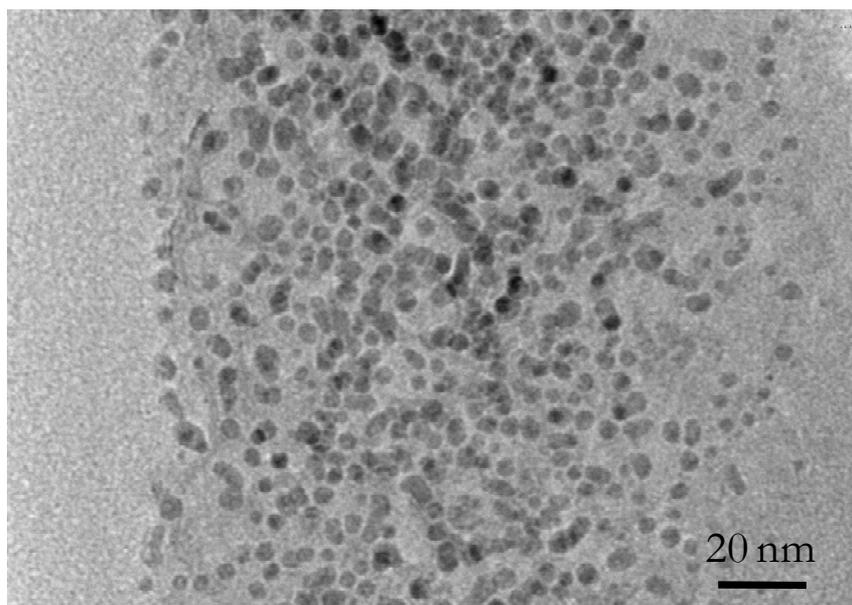
**viii. Microscopía de Transmisión Electrónica, TEM**

Se observaron por microscopía de transmisión electrónica (TEM) las suspensiones que se muestran en la *Figura 4. 35* ya que la mejora de la estabilidad en el tiempo en diferentes disolventes indica que se están produciendo modificaciones en las nanopartículas así que era necesario estudiarlas por microscopía y compararlas con las nanopartículas de partida. Ya se ha mostrado por TEM que la funcionalización de las nanopartículas con grupos silano no ha derivado en una mejora en la problemática de la formación de aglomerados, seguramente debido a que la densidad de recubrimiento no es suficiente o la longitud de las moléculas no es adecuada para separar las nanopartículas ya que no es capaz de evitar las fuerzas de atracción que sufren las nanopartículas. Sin embargo, cuando son injertadas las cadenas de polisulfona las imágenes obtenidas por TEM se modifican totalmente.

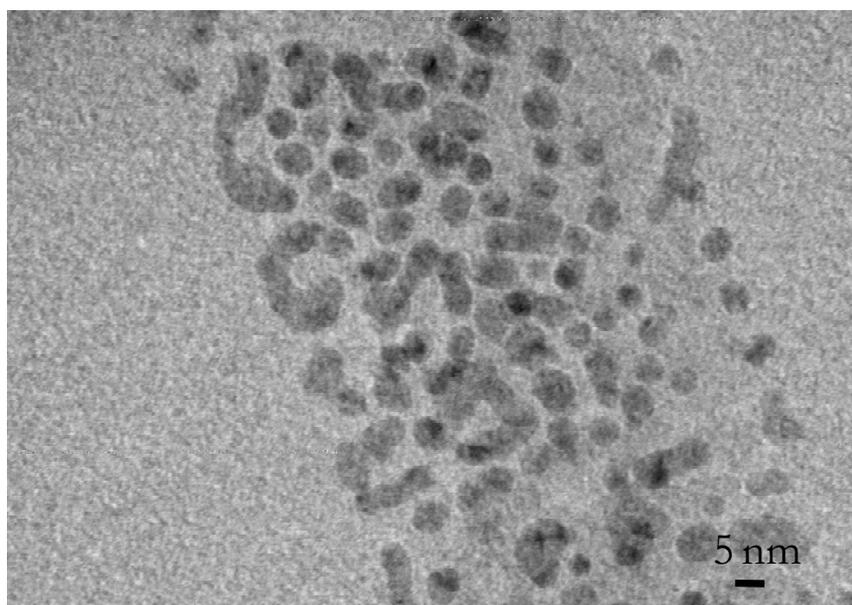
A continuación, en las *Figura 4. 38* y *Figura 4. 39* se muestran las nanopartículas recubiertas con cadenas PSU 2.4k y las *Figura 4. 40* y *Figura 4. 41*, corresponden a las nanopartículas funcionalizadas con cadenas PSU 16k. Estas imágenes permiten distinguir realmente cómo son las nanopartículas, confirmando que las densidades obtenidas por el método de *grafting to* son suficientes como para favorecer la desagregación de éstas.



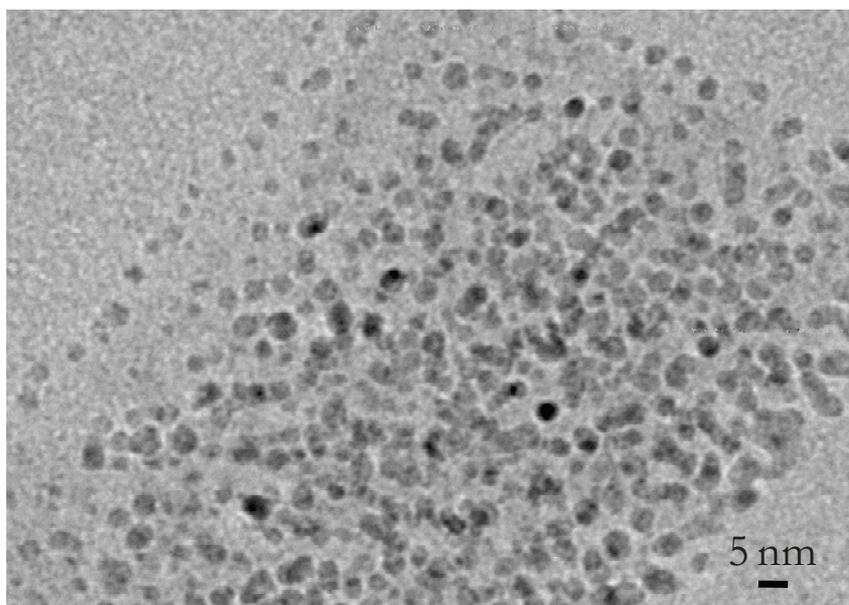
*Figura 4. 38 TEM de Alúmina-PSU 2.4k*



*Figura 4. 39 Imagen TEM de Alúmina-PSU 2.4k*



*Figura 4. 40 Imagen de TEM de Alúmina-PSU 16k*



*Figura 4. 41 Imagen de TEM de Alúmina-PSU 16k*

En resumen, con las técnicas que hemos empleado para caracterizar las nanopartículas funcionalizadas con cadenas de polisulfona podemos concluir que la presencia de éstas favorece claramente la desagregación de las nanopartículas, eliminando la problemática de la formación de aglomerados y permitiendo observar la verdadera morfología de las nanopartículas.

#### **4.5 COMPORTAMIENTO DE LAS CADENAS DE PSU INJERTADAS EN $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$**

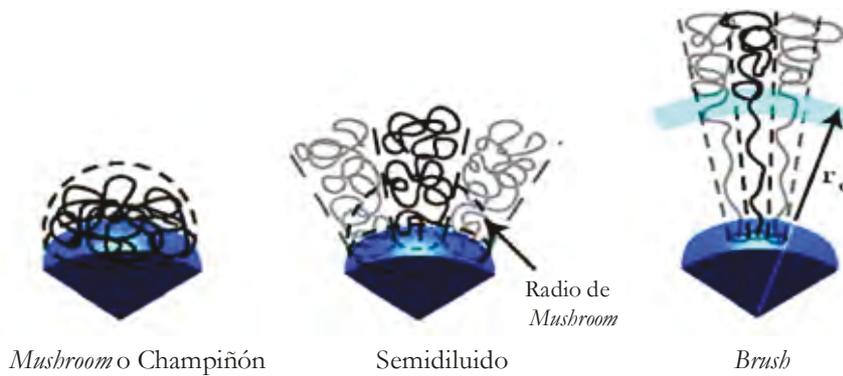
En este apartado se realiza un estudio teórico de las cadenas de PSU de diferente peso molecular injertadas en la superficie esférica de nanopartículas de alúmina, el cual será comparado con los resultados experimentales obtenidos por la técnica de DLS.

Es necesario comprender qué parámetros son los fundamentales en las posibles conformaciones que puedan adquirir estas cadenas injertadas una vez dispuestas las nanopartículas en la matriz de PSU. Ya que esto influirá en las interacciones que tendrán estas cadenas con las cadenas libres de la matriz, y por tanto afectará al estado de dispersión e interfase nanopartículas/matriz. Repercutiendo finalmente en las diferentes propiedades que presenten los nanocomposites desarrollados en este trabajo de tesis.

Se han preparado nanopartículas de alúmina funcionalizadas con cadenas de PSU de diferente peso molecular con la intención de investigar su efecto en el comportamiento del nanorrefuerzo en función de los diferentes parámetros que gobiernan la mojabilidad entre

estas cadenas injertadas y las cadenas libres de la matriz, es decir, en función de la densidad de injerto ( $\sigma$ ) y el peso molecular de las cadenas injertadas ( $N$ ). Por tanto, se han injertado cadenas de PSU de menor molecular ( $N < P$ ) e igual peso molecular ( $N = P$ ) que la matriz empleada ( $P$ ).

De los estudios consultados, se entiende que uno de los parámetros más importantes a la hora de determinar la conformación de las cadenas injertadas en la matriz será la densidad de injerto. A continuación en la *Figura 4. 42* se incluye una representación de las diferentes conformaciones que adquirirán las cadenas injertadas en una superficie esférica en función de la densidad de injerto. esta gráfica se ha extraído un trabajo muy interesante reportado por *Dukes*<sup>26</sup>.



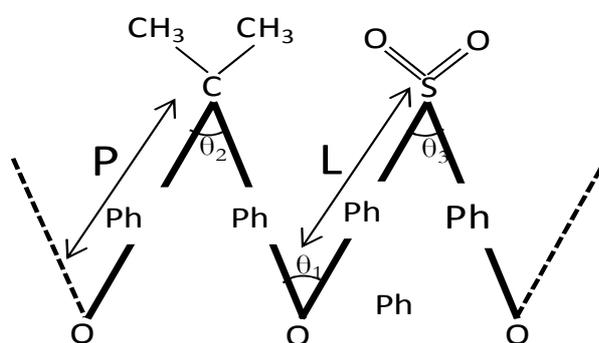
*Figura 4. 42 Representación de las diferentes conformaciones que pueden adquirir cadenas de polímero injertadas en una superficie esférica, en función de la densidad de injerto, esquema extraído del trabajo de *Dukes*<sup>26</sup>*

Basándonos en estudios encontrados para otros sistemas<sup>26-28</sup>, se puede afirmar que la conformación que adquirirán las cadenas injertadas en la superficie de las nanopartículas dependerá fuertemente de la densidad de injerto ( $\sigma$ ) y del peso molecular de las mismas ( $N$ ). Por tanto, se puede confirmar que a bajas densidades de injerto, las cadenas alcanzarán una conformación denominada *Mushroom* o champiñón, en la cual la distancia entre los puntos de injerto será mucho mayor que la altura ( $h$ ) que alcancen las cadenas debido a que estas se encuentran ovilladas sobre la superficie de las nanopartículas. En el caso contrario, cuando la densidad de injerto es elevada, la altura ( $h$ ) que alcanzan las cadenas es mucho mayor que la distancia entre puntos de injerto, debido a que estas cadenas se encuentran totalmente estiradas, debido al elevado número de cadenas que se injertan en la superficie e las nanopartículas. Y por último, habrá un estado intermedio, denominado semidiluido, en el cual se alcanzan densidades de injerto moderadas.

Según las densidades experimentales que hemos calculado por TGA para nuestros sistemas: 0.069 y 0.015 cadenas.nm<sup>-2</sup> para PSU 2.4k y PSU 16k respectivamente, podemos asumir una conformación de *Mushroom*. Por tanto, la conformación que las cadenas adquieran *a priori* será similar a un ovillo, y se podrá asumir que la altura  $h$  será aproximada a:  $h \cong 2 R_g$  debido a

que cada cadena no interactúa con las cadenas vecinas debido a la baja densidad de injerto ( $\sigma$ ). Para una conformación aleatoria ovillada, el radio de giro ( $R_g$ ) para las cadenas de PSU injertadas viene dado por:  $R_g = a(N/6)^{1/2}$  según publica Gennes<sup>29</sup> donde  $N$  es el número de elementos rotatorios de la cadena ( $N = M/m_n$ ), donde  $m_n = 111$  para la PSU<sup>30</sup> y  $a$  es la longitud del elemento estadístico (para PSU es 0.5 nm).

Considerando el elemento rotatorio de la cadena de un peso molecular de 111 g.mol<sup>-1</sup> según proponen Schultz y Horbach<sup>31</sup> para policarbonatos con estructura similar a la PSU, asumimos una longitud ( $L$ ) de 5.77 Å debido al enlace a través del fenilo, y  $P$  1.43 Å correspondiente al enlace C—O en un modelo estructural tetraédrico de la cadena de PSU ( $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = 109.5^\circ$ )<sup>30</sup>, *Figura 4. 43*.



*Figura 4. 43 Modelo estructural (tetraédrico) para una cadena de PSU, extraído del trabajo de Ioan<sup>30</sup>*

Por tanto, el valor de  $R_g$  para cadenas Gaussianas será de 0.9 y 2.4 nm para PSU2.4k y PSU16k respectivamente. Además, debido a la baja densidad de injerto, la fracción en volumen de las cadenas de PSU en la superficie será todavía baja, por tanto, la energía elástica libre será aproximadamente Gaussiana. Tchoul<sup>32</sup> y Henn<sup>33</sup> reportaron una expresión para calcular la distancia media entre los puntos de injerto ( $D_g$ ) en nm,  $D = 1/\sqrt{\sigma}$ . Por lo que aplicando esta expresión, se ha podido estimar una distancia de 3.8 nm y 8.2 nm para las cadenas cortas y largas respectivamente. Se incluyen en la *Tabla 4. 6* los parámetros calculados usados para entender el régimen de las cadenas de PSU injertadas.

La altura alcanzada ( $h$ ) dependerá también de la longitud de la cadena y de la curvatura de las nanopartículas tal y como Dukes<sup>26</sup> reporta, y no sólo de la densidad de injerto. En ambos casos,  $R_g$  adopta un valor menor que la distancia entre los puntos de injerto ( $D_g$ ). Esto significa que las cadenas injertadas no se solapan con las cadenas adyacentes. Sin embargo, es bien conocido que la estructura formada por las cadenas injertadas en una superficie sólida será diferentes a la que formaría si la cadena estuviera libre, afectando fuertemente a su conformación<sup>29</sup>.

De acuerdo a los resultados, en cualquiera de los dos tipos de PSU injertados en las nanopartículas, la capa de polímero no es completa, por lo tanto, las cadenas no están

restringidas y no están forzadas a estar estiradas desde la superficie para formar una conformación de “*brush*”. Sin embargo para la cadena injertada de mayor longitud (PSU16k<sub>-</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), su peso molecular es suficientemente largo e igual al de las cadenas libres de la matriz, y en un buen solvente o en fundido, las cadenas injertadas deberían adoptar una conformación adecuada para generar *entanglements* entre las cadenas injertadas y las cadenas libres. Por tanto, para las cadenas PSU16k injertadas en la superficie de la alúmina se espera un mojado parcial. Pero para las cadenas cortas injertadas puede que no sea posible formar el entrelazamiento entre las cadenas libres y cadenas injertadas debido a su longitud más corta.

El espesor que forman la cadenas injertadas en la superficie de las nanopartículas se estimó experimentalmente por DLS empleando NMP como disolvente, y los resultados fueron comparados al valor obtenido para la alúmina de partida en una solución ácida usando agua destilada (pH=3), a temperatura ambiente (resultados *Tabla 4. 6*). Los diámetros hidrodinámicos medios ( $d_h$ ) calculados han sido de 108, 121 y 137 nm para la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PSU2.4k<sub>-</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y PSU16k<sub>-</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente, y la altura calculada como  $h_{DLS} = (d_h - d_{h,alum})/2$ , donde  $d_{h,alum}$  es el diámetro correspondiente a la alúmina pura. Entonces,  $h_{DLS}$  será 6.6 nm y 14.5 nm para PSU2.4k y PSU16k respectivamente. De acuerdo con los valores experimentales consideramos que las cadenas de PSU cerca de la superficie esférica están ligeramente estiradas y alejadas del punto de injerto perpendicularmente a la superficie.

Las medidas de DLS confirman nuestra hipótesis. Para ambas PSU injertadas,  $h_{DLS}$  es mayor que  $R_g$  sugiriendo que en NMP las fuerzas de tensión entre las cadenas laterales obligan a la cadena de polímero a extenderse alejándose de la superficie de la nanopartícula derivando en valores superiores de  $h$  en comparación con los que se había calculado teóricamente suponiendo un ovillo ideal. Al estar las cadenas injertadas más estiradas que lo estimado teóricamente, parece razonable decir que las dos cadenas de PSU injertadas en este trabajo, son adecuadas para mejorar la dispersión de las nanopartículas de alúmina en la matriz de PSU. Esta afirmación se confirma mediante imágenes de microscopía verificándose el efecto beneficioso en la dispersión e interfase nanopartículas/matriz tras funcionalizar la superficie de las nanopartículas.

*Tabla 4. 6 Parámetros teóricos y experimentales (DLS, disolvente: NMP) medidos para las nanopartículas funcionalizadas con cadenas cortas (PSU2.4K) y cadenas largas (PSU16k)*

Muestra	N	$\sigma$ (nm <sup>-2</sup> )	$D_{gs}$ (nm)	$R_g$ (nm)	$d_{DLS}$ (nm) (PDI)*	$h_{DLS}$ (nm)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	108 (0.30)	-
PSU2.4k <sub>-</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21	0.069	3.8	0.9	121 (0.22)	6.5
PSU16k <sub>-</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	0.015	8.2	2.4	137 (0.28)	14.5

Atendiendo a los resultados obtenidos mediante ambas vías de injerto de cadenas de polisulfona, finalmente se optó por preparar los nanocomposites con las nanopartículas con cadenas de PSU injertadas vía vinil-azida-PSU (cicloadición 1,3-dipolar-alqueno azida). Debido a que las densidades de injerto obtenidas han sido superiores por esta vía, además de que te permite obtener mayores rendimientos, y esto es muy necesario ya que se requieren grandes cantidades para la fabricación de los nanocomposites por las técnicas de micro-extrusión y micro-inyección.

## 4.6 BIBLIOGRAFÍA

1. Li, H., Yan, Y., Liu, B., Chen, W. & Chen, S. Studies of surface functional modification of nanosized alpha-alumina. *Powder Technol.* **178**, 203–207 (2007).
2. Munter, R. Advanced oxidation processes-current status and prospects. *Proc. Est. Acad. Sci. Chem.* **50**, 59–80 (2001).
3. Yamamoto, S., Ejaz, M., Tsujii, Y., Matsumoto, M. & Fukuda, T. Surface interaction forces of well-defined, high-density polymer brushes studied by atomic force microscopy. 1. Effect of chain length. *Macromolecules* **33**, 5602–5607 (2000).
4. Dizman, C., Ates, S., Torun, L. & Yagci, Y. Synthesis, characterization and photoinduced curing of polysulfones with (meth)acrylate functionalities. *Beilstein J. Org. Chem.* **6**, 1–7 (2010).
5. Molnár, G. *et al.* Thermal degradation of chemically modified polysulfones. *Polym. Degrad. Stab.* **89**, 410–417 (2005).
6. Gallego, R., Arteaga, J. F., Valencia, C. & Franco, J. M. Rheology and thermal degradation of isocyanate-functionalized methyl cellulose-based oleogels. *Carbohydr. Polym.* **98**, 152–160 (2013).
7. Oprea, S. Effect of resorcinol-based chain extenders chemical structure on the enhanced properties of polyurethane elastomers. *High Perform. Polym.* **24**, 389–397 (2012).
8. Bradsher, C. K. Azides: Their preparation and synthetic uses. *Chem. Rev.* **87**, 1277–1297 (1987).
9. Yilmaz, G. *et al.* Modification of polysulfones by click chemistry: Amphiphilic graft copolymers and their protein adsorption and cell adhesion properties. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **49**, 110–117 (2011).
10. Ranjan, R. & Brittain, W. J. Combination of living radical polymerization and click chemistry for surface modification. *Macromolecules* **40**, 6217–6223 (2007).
11. Tao, P. *et al.* Bulk transparent epoxy nanocomposites filled with poly(glycidyl methacrylate) brush-grafted TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Polym. (United Kingdom)* **54**, 1639–1646 (2013).
12. Binder, W. H. & Sachsenhofer, R. ‘Click’ chemistry in polymer and materials science. *Macromol. Rapid Commun.* **28**, 15–54 (2007).
13. Xu, L. Q., Yee, Y. K., Neoh, K. G., Kang, E. T. & Fu, G. D. Cyclodextrin-functionalized graphene nanosheets, and their host-guest polymer nanohybrids. *Polym. (United Kingdom)* **54**, 2264–2271 (2013).
14. Scheiner, P. The addition of aryl azides to unstrained olefins. *Tetrahedron* **24**, 349 (1967).
15. Huisgen, R. 1,3-Dipolar Cycloadditions. Past and Future. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **2**, 565–598 (1963).
16. Socrates, G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies.* (John Wiley and sons, 2001).
17. Araujo, Y. C., Toledo, P. G., Leon, V. & Gonzalez, H. Y. Wettability of silane-treated glass slides as determined from X-Ray photoelectron spectroscopy. *J. Colloid Interface Sci.* **176**, 485–490 (1995).

18. Awad, Y. *et al.* Structural analysis of silicon carbon nitride films prepared by vapor transport-chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.* **107**, 1–7 (2010).
19. Hopkins, J. & Badyal, J. P. S. CF 4 glow discharge modification of CH<sub>4</sub> plasma polymer layers deposited onto asymmetric polysulfone gas separation membranes. *Langmuir* **12**, 4205–4210 (1996).
20. Miguelina, V. *et al.* Estudio del cloro como dopante en polímeros sintetizados por plasma. *XIII Congr. Técnico Científico ININ-SUTIN* 81–85 (2000).
21. Bryjak, M., Gancarz, I., Poźniak, G. & Tylus, W. Modification of polysulfone membranes 4. Ammonia plasma treatment. *Eur. Polym. J.* **38**, 717–726 (2002).
22. Vásquez Ortega, M. Síntesis por plasma y caracterización de compuestos derivados del poliacetileno. in *98 XIII Congreso Técnico Científico ININ-SUTIN* 77 (2004).
23. Jing, S. & Lee, H. Chemical bond structure on Si-O-C composite films with a low dielectric constant deposited by using inductively coupled plasma chemical vapor deposition. *J. Korean Phys. Soc.* **41**, 769–773 (2002).
24. Shi, J. Steric Stabilization. 45 (2002).
25. Guiver, M. D., Croteau, S., Hazlett, J. D. & Kutowy, O. Synthesis and characterization of carboxylated polysulfones. *Br. Polym. J.* **23**, 29–39 (1990).
26. Dukes, D. *et al.* Conformational transitions of spherical polymer brushes: Synthesis, characterization, and theory. *Macromolecules* **43**, 1564–1570 (2010).
27. Hore, M. J., Ford, J., Ohno, K., Composto, R. J. & Hammouda, B. Direct measurements of polymer brush conformation using small-angle neutron scattering ( SANS ) from highly-grafted iron oxide nanoparticles in homopolymer melts. *Macromolecules* **46**, 9341–9348 (2013).
28. Borukhov, I. & Leibler, L. Enthalpic stabilization of brush-coated particles in a polymer melt. *Macromolecules* **35**, 5171–5182 (2002).
29. Pierre-Gilles Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. (Cornell University Press, 1979).
30. Ioan, S. *Functionalized Polysulfones. Synthesis, Characterization, and Applications*. (2015).
31. Schulz, V. G. V & Einleitung, I. Die molekularen Konstanten von Polycarbonaten in Lösung. *Physics (College. Park. Md)*. **29**, 93–116 (1958).
32. Tchoul, M. N. *et al.* Assemblies of titanium dioxide-polystyrene hybrid nanoparticles for dielectric applications. *Chem. Mater.* **22**, 1749–1759 (2010).
33. Henn, G., Bucknall, D. G., Stamm, M., Vanhoorne, P. & Je, R. Chain end effects and dewetting in thin polymer films. *Macromolecules* **29**, 4305–4313 (1996).



---

## Capítulo 5: Nanocomposites preparados por extrusión/inyección

---



Este capítulo abordará el estudio realizado sobre los nanocomposites preparados mediante extrusión e inyección, con cargas de 2, 5 y 10% en peso de nanopartículas. Mediante esta investigación se pretende analizar y comprender el efecto que derivará del injerto de cadenas de PSU en la superficie de las nanopartículas, sobre las propiedades finales de la matriz de PSU.

Se incluye en este capítulo el estudio teórico del comportamiento de las cadenas de polímero injertadas en la superficie de las nanopartículas junto con imágenes de microscopía que confirman las hipótesis establecidas en este estudio.

Para facilitar esta exposición de resultados se muestra a continuación, en la *Tabla 5. 1* el nombre que se asigna a cada muestra en función de la modificación o procesado que haya sufrido. Así a modo de ejemplo la muestra denominada PSU2-AL corresponde al nanocomposite con una carga de 2% en peso de nanopartículas de alúmina sin tratamiento superficial. Y se añade la terminación SC o LC si las nanopartículas han sido funcionalizadas con cadenas cortas (short chains) o largas (long chains) de PSU, respectivamente.

*Tabla 5. 1 Descripción e identificación de los nanocomposites a estudio en función de la modificación de las nanopartículas y proceso de preparación de las probetas*

Nanocomposite	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt%	Trat. Superficial
PSU	0	—
PSU2-AL	2	—
PSU5-AL	5	—
PSU10-AL	10	—
PSU2-AL-SC	2	PSU 2.4k
PSU5-AL-SC	5	PSU 2.4k
PSU10-AL-SC	10	PSU 2.4k
PSU2-AL-LC	2	PSU 16k
PSU5-AL-LC	5	PSU 16k
PSU10-AL-LC	10	PSU 16k

## 5.1 PROPIEDADES TÉRMICAS

Se realizó un análisis térmico mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Termogravimetría (TGA) para poder estimar por un lado las transiciones vítreas y por otro lado la estabilidad a altas temperaturas en atmósfera oxidativa de los diferentes nanocomposites preparados.

Con este estudio térmico se pretende examinar si la presencia del nanorrelleno puede afectar a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la matriz y a su estabilidad térmica, ya que ambas propiedades destacan sobre manera en este polímero otorgándole unas propiedades tales que permite incluir a la polisulfona en el grupo de polímeros de altas prestaciones. Ambas técnicas aportan información relevante para determinar el efecto de la adición de nanopartículas en la matriz de polisulfona.

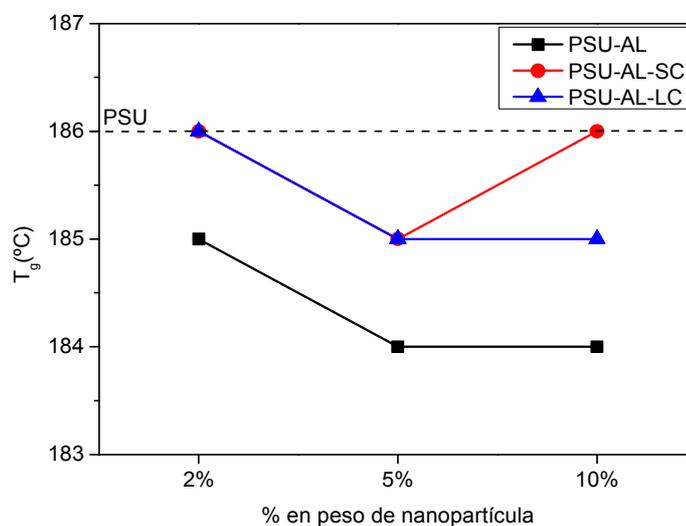
### 5.1.1 Calorimetría diferencial de barrido, DSC

En la siguiente *Tabla 5. 2* se presentan los valores de  $T_g$  y el cambio de la capacidad calorífica ( $\Delta C_p$ ) en la transición vítrea de los distintos nanocomposites. El valor de la  $T_g$  se ha calculado a partir del punto medio del salto en la capacidad calorífica mediante el *software* del equipo, para el segundo barrido dinámico y para el cálculo de  $\Delta C_p$  se ha aplicado la expresión [5.1] expuesta en este capítulo.

*Tabla 5. 2 Temperatura de transición vítrea ( $^{\circ}C$ ) y variación de la capacidad calorífica ( $J/g^{\circ}C$ ) de los nanocomposites*

Nanocomposite	$T_g$ ( $^{\circ}C$ )	$\Delta C_p$ ( $J/g^{\circ}C$ )
PSU	186	0.216
PSU2-AL	185	0.199
PSU5-AL	184	0.196
PSU10-AL	184	0.170
PSU2-AL-SC	186	0.209
PSU5-AL-SC	185	0.202
PSU10-AL-SC	186	0.220
PSU2-AL-LC	186	0.205
PSU5-AL-LC	185	0.209
PSU10-AL-LC	185	0.211

Se muestra a continuación de manera gráfica los valores de  $T_g$  obtenidos para cada nanocomposite, *Figura 5. 1*, donde la línea horizontal discontinua corresponde al valor de la  $T_g$  de la polisulfona mezclada por extrusión ( $186^\circ\text{C}$ ).



*Figura 5. 1 Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la polisulfona y nanocomposites, DSC. La línea discontinua corresponde a la  $T_g$  de la matriz de PSU extruida e inyectada*

El aumento o disminución que pueda mostrar la transición vítrea te puede dar indicios de cómo es la dispersión del nanorrefuerzo e incluso la adhesión del mismo en la matriz. Sin embargo, se comprueba que en ningún caso hay una variación significativa del valor de la transición vítrea de los materiales mezclados mediante la microextrusora, siendo ligeramente superiores las  $T_g$  de los nanocomposites con nanopartículas en su matriz funcionalizadas con cadenas de polisulfona.

Tal y como reporta Ash<sup>1</sup>, la transición vítrea es quizás la propiedad más importante de un polímero para determinar sus posibles aplicaciones ingenieriles. Así que el hecho de que tras los procesos de extrusión e inyección seguidos para la fabricación de los nanocomposites, este valor apenas se vea modificado demuestra que la presencia de las nanopartículas de alúmina en la matriz no llega a perturbar la dinámica de las cadenas de polímero de la matriz, manteniéndose sus excelentes valores de  $T_g$ .

Es un hecho conocido<sup>2,3</sup> que existen varios factores que pueden afectar al valor de la transición vítrea, como el grado de dispersión, la homogeneidad, el espacio entre partículas y el tamaño de las mismas. En general, el aumento del valor de esta transición en cualquier polímero está relacionado con la restricción de movimientos moleculares, la reducción del volumen libre y con un alto grado de reticulación. Pero la ausencia de efectos detectables en el valor de la transición vítrea de un polímero de altas prestaciones como es la polisulfona no es poco común y existen varios trabajos que lo demuestran. Podemos destacar la ligera

variación que reporta Olmos<sup>4</sup> en su estudio donde se preparan nanocomposites de polisulfona/sílice con distintas cargas y obtienen un incremento de 1 °C para nanocomposites al 10% en peso de sílice. Momeni<sup>5</sup> consiguió incrementar en 4 °C la transición vítrea en nanocomposites de polisulfona/MgO al 10% en peso de nanorrelleno. Ahn<sup>6</sup> obtuvo incrementos nuevamente de hasta 4 °C para nanocomposites de polisulfona/sílice pero necesitó recurrir a cargas elevadas de hasta un 24% en peso de nanopartículas para llegar a este resultado. Por otro lado, nuestro grupo de investigación ha desarrollado y reportado<sup>7</sup> nanocomposites polisulfona/alúmina, cuyas nanopartículas fueron modificadas con distintos ácidos grasos y añadidas en porcentajes entre 1% y 5% en peso y la transición vítrea se mantuvo siempre en un valor constante. Incluso se han encontrado trabajos que confirman que la transición vítrea de la polisulfona se mantiene invariante al añadir nanotubos de carbono<sup>8,9</sup> u organosilicatos<sup>10</sup>. Estos resultados obtenidos para los nanocomposites preparados por extrusión se deben a que como se ha comentado, la polisulfona es un polímero de altas prestaciones con elevada densidad de enmarañamiento<sup>11</sup> ( $v_e = 0.548 \text{ mmol.cm}^{-3}$ ) y la presencia de los nanorrellenos apenas influye en el movimiento segmental de las cadenas del polímero no presentando cambios en los valores de la temperatura de transición vítrea. Por otro lado, el ligero aumento que se encuentra para los nanocomposites con nanopartículas funcionalizadas frente a los nanocomposites sin partículas funcionalizadas puede ser explicado por “el efecto interfacial”<sup>12,13</sup> ya que la temperatura vítrea de los nanocomposites puede experimentar un modesto o incluso un elevado incremento por este efecto, debido a las fuertes interacciones creadas entre el polímero y el nanorrefuerzo. Así las interacciones entálpicas ( $\Delta H$ ) entre las cadenas injertadas y las cadenas libres de la matriz podrán compensar la falta de desorden molecular o entropía ( $\Delta S$ ) en la región interfacial de las nanopartículas, evitando el colapso de las cadenas injertadas en la superficie de las nanopartículas y favoreciendo la interpenetración de las cadenas de la matriz polimérica en la capa de polímero injertado, compatibilizando la región interfacial.

A continuación, en la *Figura 5. 2*, se ha representado las variaciones de  $\Delta C_p$  en función del contenido de alúmina para los nanocomposites con nanopartículas de alúmina funcionalizadas y sin funcionalizar. Se indica también, con una línea discontinua, la variación de  $\Delta C_p$  calculada en función del contenido de la matriz, es decir: considerando solamente la cantidad de polímero presente, por tanto suponiendo ninguna contribución de las nanopartículas según la expresión<sup>14</sup>.

$$\Delta C_p(\emptyset) = \Delta C_p(0)[(1 - \emptyset)\rho_M]/[\emptyset\rho_{NP} + (1 - \emptyset)\rho_M] \quad [5. 1]$$

Donde  $\emptyset$  es la fracción volumétrica de la alúmina,  $\rho_M$  y  $\rho_{NP}$  son respectivamente la densidad de la matriz y de la alúmina. Es sabido que la variación de este parámetro al introducir nanorrefuerzos suele estar asociada a la presencia de una fracción de cadenas poliméricas de movilidad restringida alrededor de los nanorrefuerzos<sup>15,16</sup>.

Los valores experimentales medidos para la matriz de polisulfona están de acuerdo con valores encontrados en bibliografía para este mismo tipo de matriz<sup>17</sup> o matrices similares como la poliéter sulfona<sup>18,19</sup>. La variación de este valor al añadir nanorrelleno suele estar asociada a la presencia de una fracción de cadenas poliméricas de movilidad restringida alrededor del nanorrelleno. Se comprueba que los valores de  $\Delta C_p$  presentan cierta dispersión, y lo único constatable es una tendencia a aumentar con el contenido de nanopartículas funcionalizadas independientemente del valor de la Tg. Esto puede estar indicando una mejor interacción matriz/partícula lo que deriva en una mayor restricción de la movilidad de las cadenas. No obstante, el valor de  $\Delta C_p$  es un dato que no siempre se incluye en la literatura cuando son presentados los valores de la Tg de los nanocomposites, debido a los valores poco fiables y su poca sensibilidad a cambios en la configuración de la red.

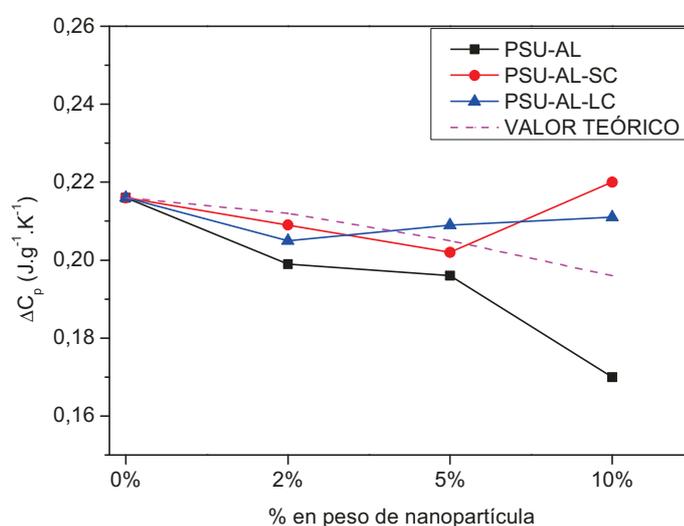


Figura 5. 2 Variación del cambio en la capacidad calorífica ( $\Delta C_p$ ) de la polisulfona y nanocomposites. Las líneas punteadas representan el valor teórico de la  $\Delta C_p$  para la matriz calculada según la ecuación [5.1]

### 5.1.2 Termogravimetría, TGA

La estabilidad térmica de la polisulfona es altamente conocida<sup>20,21</sup>, aunque la adición de nanorrefuerzos cerámicos puede modificar su comportamiento térmico. Sin embargo, se ha comprobado que los termogramas de los nuevos nanocomposites son muy similares al termograma obtenido para la polisulfona sin nanopartículas de alúmina, tal y como se muestra en la siguiente Figura 5. 3, donde se representan los diferentes sistemas preparados en función del tratamiento al que han sido sometidos.

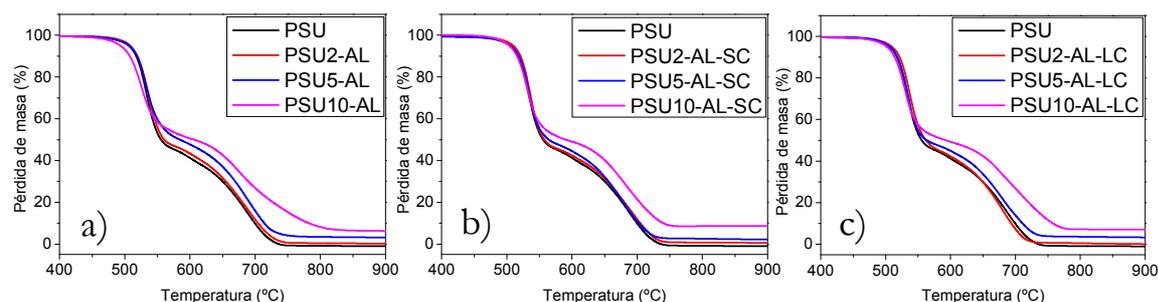


Figura 5. 3 Termogramas para polisulfona y nanocomposites a) PSUX-AL, b) PSUX-AL-SC, c) PSUX-AL-LC

Mediante estas gráficas se comprueba que no hay variaciones significativas en la estabilidad térmica de los nanocomposites preparados, comenzando la degradación a temperaturas superiores a los 450°C.

En la *Tabla 5. 3* se recogen los valores de la temperatura cuando se ha degradado un 5% de materia orgánica y la temperatura en el valor máximo de la derivada de las curvas de pérdida de masa. En la *Figura 5. 4*, se ha representado gráficamente los valores de la temperatura a la cual se ha degradado el 5% de materia orgánica. La línea continua corresponde a la polisulfona de partida, sin nanopartículas.

Tabla 5. 3 Valor máximo de la derivada de la polisulfona y nanocomposites,  $dTGA$  y  $T$  al 5% de degradación

Nanocomposite	$T_{\text{máxima derivada}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{5\% \text{ degradación}} (^{\circ}\text{C})$
PSU	533	506
PSU2-AL	536	508
PSU5-AL	535	506
PSU10-AL	525	493
PSU2-AL-SC	537	509
PSU5-AL-SC	535	505
PSU10-AL-SC	532	504
PSU2-AL-LC	538	510
PSU5-AL-LC	536	506
PSU10-AL-LC	531	502

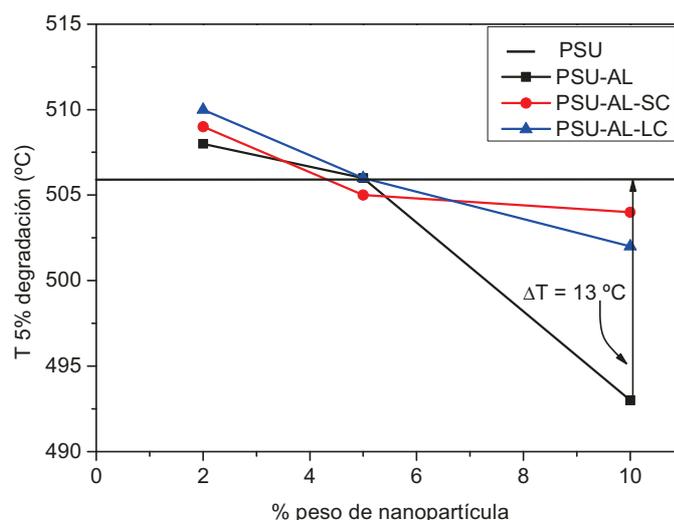


Figura 5. 4 Representación gráfica de la temperatura para 5% de degradación oxidativa de la polisulfona y nanocomposites, la línea continua corresponde a la PSU

Los valores observados sugieren que a bajas concentraciones de nanopartículas de alúmina se mantiene e incluso se mejora la estabilidad térmica de los materiales. Esto puede deberse a dos razones: (i) que tienen alta estabilidad térmica y baja conductividad térmica por lo que podrían actuar como aislantes térmicos y (ii) que podrían obstaculizar la liberación de los productos volátiles resultantes de la degradación del polímero<sup>4,22</sup>.

El hecho de que se adelante la degradación de manera más acusada en los nanocomposites con un 10% en peso de alúmina no funcionalizada es debido a la presencia de un mayor número de grupos OH superficiales de las nanopartículas. Es conocido que durante los procesos de oxidación se pueden crear hidroperóxidos y peróxidos y la matriz de PSU en presencia de los grupos OH superficiales puede sufrir procesos de degradación con mayor facilidad.<sup>23</sup> Por lo que se puede pensar que el recubrimiento superficial de las nanopartículas con cadenas de PSU ayuda a evitar o al menos reducir el contacto entre la superficie reactiva de las nanopartículas de alúmina y la matriz de polisulfona, reduciendo el efecto degradativo, por la ausencia de los grupos OH reactivos en la superficie de la nanopartícula modificada.

Se puede concluir con este análisis térmico que la presencia de las nanopartículas apenas tiene efecto en la estabilidad térmica, destacando quizás como se acaba de comentar el adelanto de la degradación en el caso de los nanocomposites PSU10-AL. No se puede asegurar que el inicio de la degradación de la matriz de polisulfona se deba a un mecanismo ácido-base o por vía radicalica, originado en la superficie de las nanopartículas de alúmina, pero se puede confirmar, que el recubrimiento de estas nanopartículas ayuda a que no se adelante el inicio de la degradación a cargas elevadas.

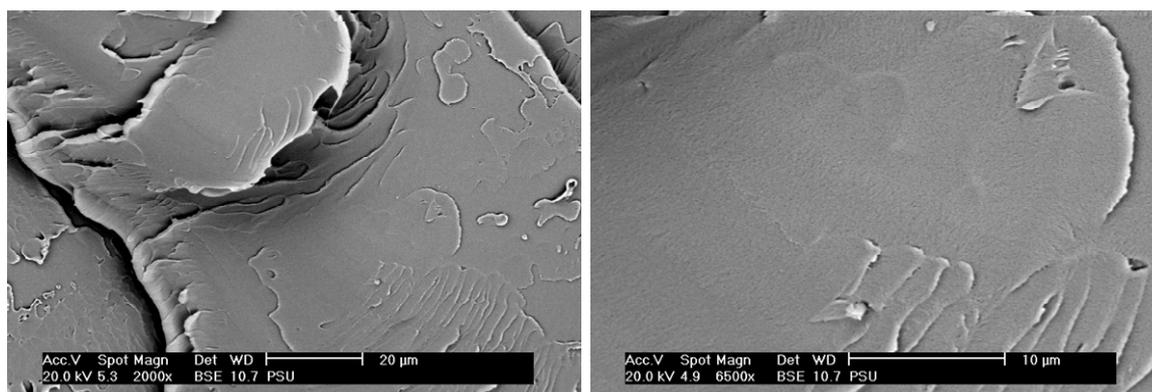
## 5.2 MORFOLOGÍA DE LOS NANOCOMPOSITES

Es fundamental conocer el efecto que tiene la funcionalización de la superficie de las nanopartículas con cadenas de PSU de diferente peso molecular, tanto en la matriz como en la interfase matriz polimérica/nanopartículas.

Para ello, se analizaron las muestras preparadas por extrusión/inyección mediante diferentes técnicas de microscopía (SEM, microscopía de confocal de barrido por láser (LSCM), FESEM y TEM).

### a.1) Microscopía Electrónica de Barrido, SEM

En esta sección se analizan los resultados obtenidos por microscopía de barrido electrónico de los nanocomposites con cargas al 2 % en peso de nanopartículas funcionalizadas y sin funcionalizar. En la *Figura 5. 5* se observa la superficie lisa, característica de materiales dúctiles, que se obtiene para la PSU sin nanorrelleno.



*Figura 5. 5* Imágenes representativas de SEM de la superficie de fractura de la polisulfona

A continuación, en la *Figura 5. 6* se muestra como las nanopartículas sin funcionalizar tienden a agregarse lo que dificulta la obtención de una dispersión homogénea en la matriz de PSU. Esto genera incluso que se modifique el modo de fractura, siendo ahora de tipo frágil. Esta transformación del modo de fractura por presencia de agregados en una matriz no es un resultado nuevo, ya que Lu<sup>24</sup> reporta resultados similares para un sistema poli(L-lactida)/TiO<sub>2</sub> justificando este resultado por la dificultad de movimiento que muestran las cadenas de la matriz por los agregados y por tanto disminuyendo la ductilidad del nanocomposite.

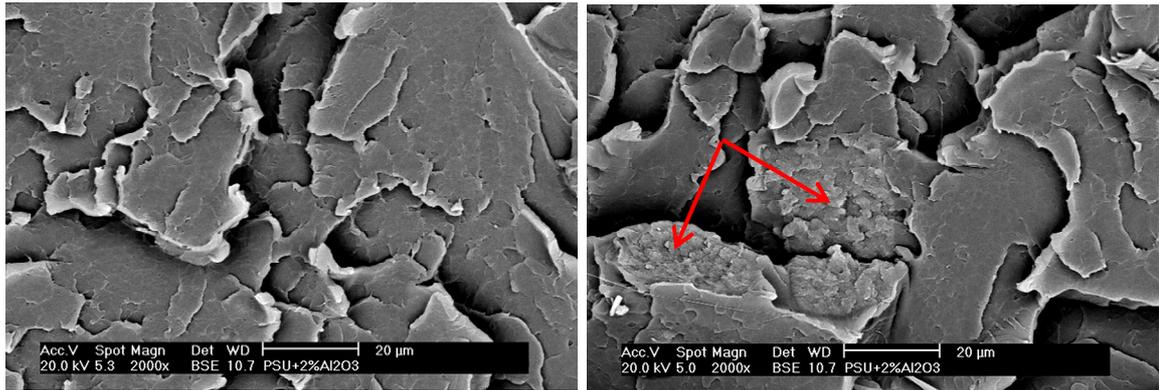


Figura 5. 6 Imágenes representativas de SEM de PSU2-AL, las flechas rojas señalan presencia de agregados de alúmina

Por tanto, se confirma que la adición de nanopartículas de alúmina sin ningún tipo de recubrimiento, genera dispersiones poco homogéneas y presencia de grandes aglomerados, llegando a alterarse incluso el modo de fractura.

Sin embargo, cuando las nanopartículas han sido funcionalizadas con cadenas de polisulfona, la superficie de fractura que muestran los nanocomposites se asemeja más a un comportamiento dúctil que frágil, siendo además similares para PSU2-AL-SC y PSU2-AL-LC, Figura 5. 7 y Figura 5. 8.

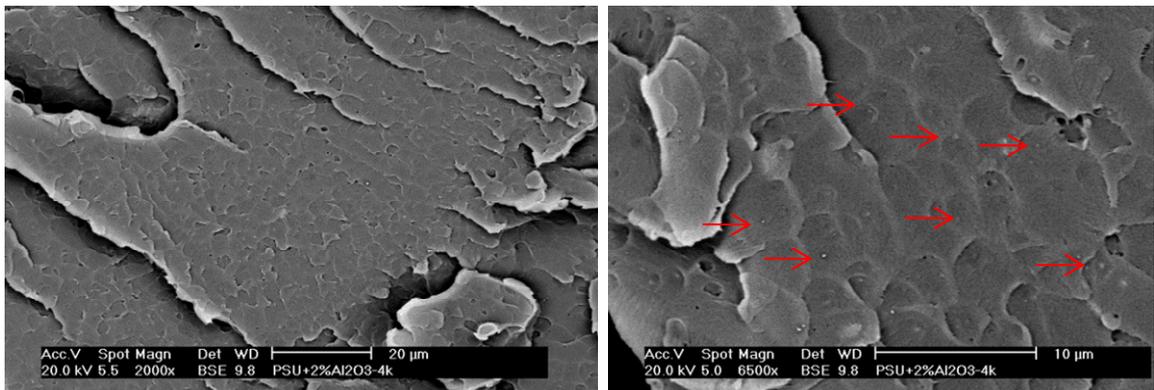


Figura 5. 7 Imágenes representativas de SEM de PSU2-AL-SC, las flechas rojas indican la presencia de nanopartículas de alúmina

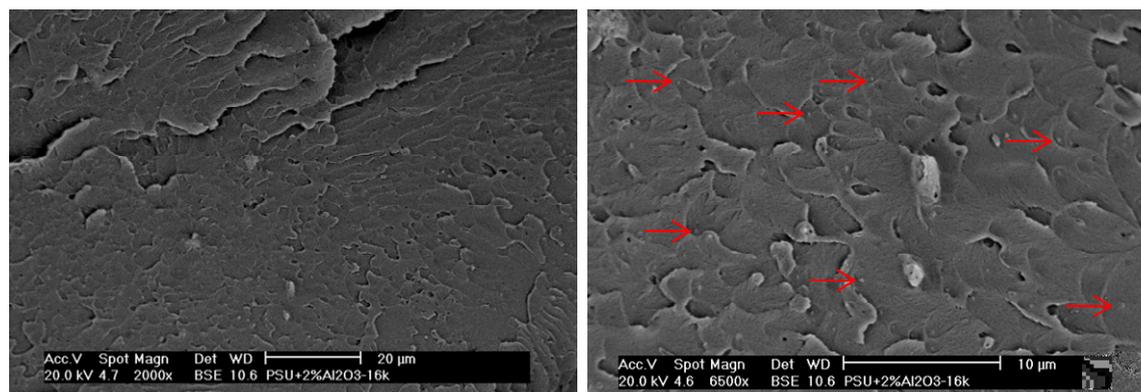


Figura 5. 8 Imágenes representativas de SEM de PSU2-AL-LC, las flechas rojas indican la presencia de nanopartículas de alúmina

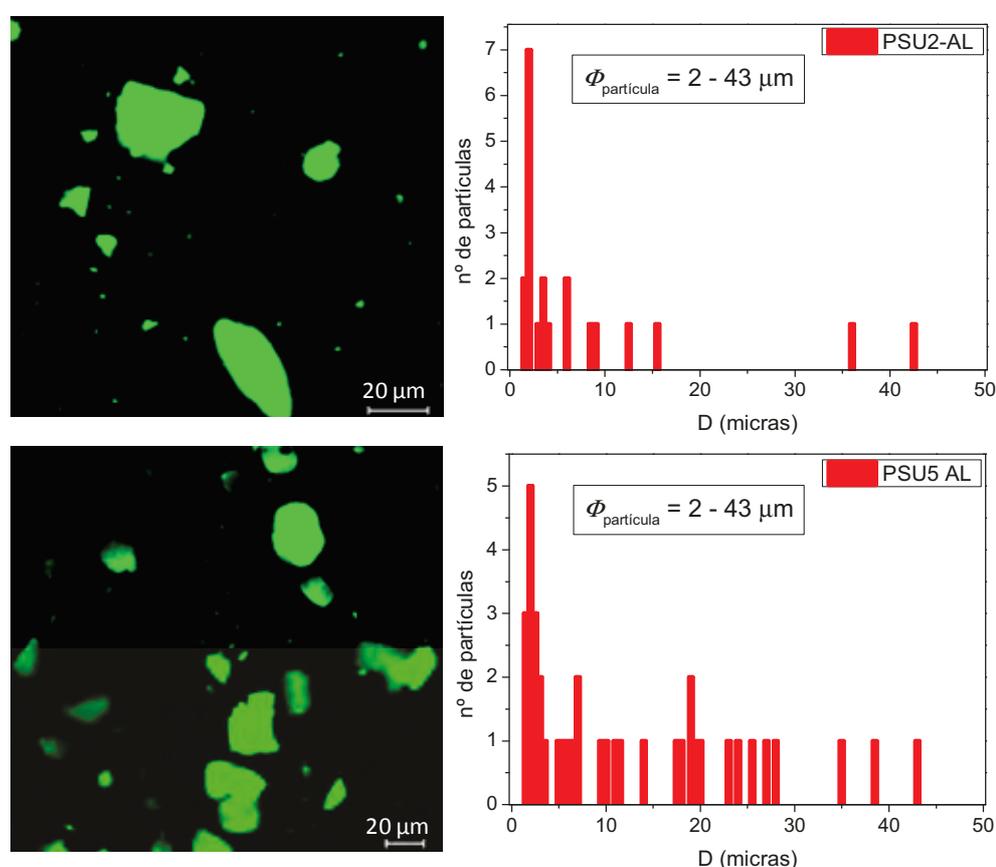
Por un lado, cuando las nanopartículas están recubiertas con cadenas de PSU, se observa una disminución importante del tamaño de los agregados puesto que elimina las fuerzas de atracción entre los núcleos de nanopartículas, por efecto de apantallamiento. Por otro lado, la superficie de fractura observada es claramente diferente, encontrándose las nanopartículas embebidas en la matriz cuando se encuentran modificadas. Estas partículas aparecen uniformemente dispersas y rodeadas de polímero plásticamente deformado en una cavidad de 1 micra de tamaño. Resultados similares se encontraron en un trabajo previo en el que se usó como refuerzo nanopartículas de alúmina funcionalizadas con cadenas de ácidos grasos en una matriz de PSU<sup>7</sup>. Este comportamiento hace sospechar la presencia de interacciones físicas entre las cadenas injertadas y las cadenas libres de la matriz, es decir, que existe un buen mojado de las partículas por la matriz, sugiriendo un buen contacto interfacial. Por la similitud de las imágenes, se puede pensar que el recubrimiento de las nanopartículas, independientemente de la longitud de las cadenas injertadas, favorece un buen contacto interfacial matriz/nanopartículas. Es decir, se observa conectividad entre la matriz y los dos tipos de partículas funcionalizadas, siendo mayor para las nanopartículas funcionalizadas con cadenas largas de PSU (PSU16k<sub>-</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Se comprueba una mejora en la adhesión interfacial que parece lograrse durante la mezcla en estado fundido y se mantiene después del enfriamiento. Estas nuevas interacciones contribuyen al aumento de la densidad de enmarañamiento de la matriz y en consecuencia se espera un aumento de la ductilidad del material.

### a.2) Microscopía Confocal de barrido por láser, LSCM

Se obtuvieron imágenes de la superficie de las probetas de los distintos nanocomposites con cargas de 2% y 5% en peso. Se observa como las imágenes de LSCM presentan mayor nitidez y contraste que las imágenes ópticas convencionales debido a la alta reflectividad de la alúmina. Las regiones brillantes que se observan corresponden por tanto a las nanopartículas de alúmina. Al incidir el haz de láser sobre ellas, se produce una reflexión

total de la luz, tal y como se ha explicado en el capítulo 2 donde se han desarrollado las técnicas de caracterización que han sido empleados en este trabajo de tesis.

A continuación, en la *Figura 5. 9*, se muestran las imágenes obtenidas para los nanocomposites preparados con nanopartículas de alúmina no modificadas y un estudio de las distribuciones de tamaño. Las imágenes de la izquierda corresponden a la muestras con cargas al 2% y al 5% en peso, y las imágenes de la derecha muestran el estudio de la distribución de tamaños que se obtiene al analizar dichas imágenes con ayuda del *software ImageJ*. Se confirma una distribución muy heterogénea de tamaños, que oscilan desde 2 micras hasta tamaños superiores a 40 micras.



*Figura 5. 9* Imágenes de microscopía de confocal de la PSU2-AL y PSU5-AL y distribución de tamaños de agregados

Sin embargo, tal y como se muestra a continuación se confirma una disminución muy acusada de los tamaños de aglomerado cuando se introducen las nanopartículas con cadenas de PSU injertadas. Las siguientes imágenes corresponden a los nanocomposites PSU5-AL-SC y PSU5-AL-LC. Se obtienen nuevamente imágenes similares independientemente de la longitud de cadena injertada, *Figura 5. 10*.

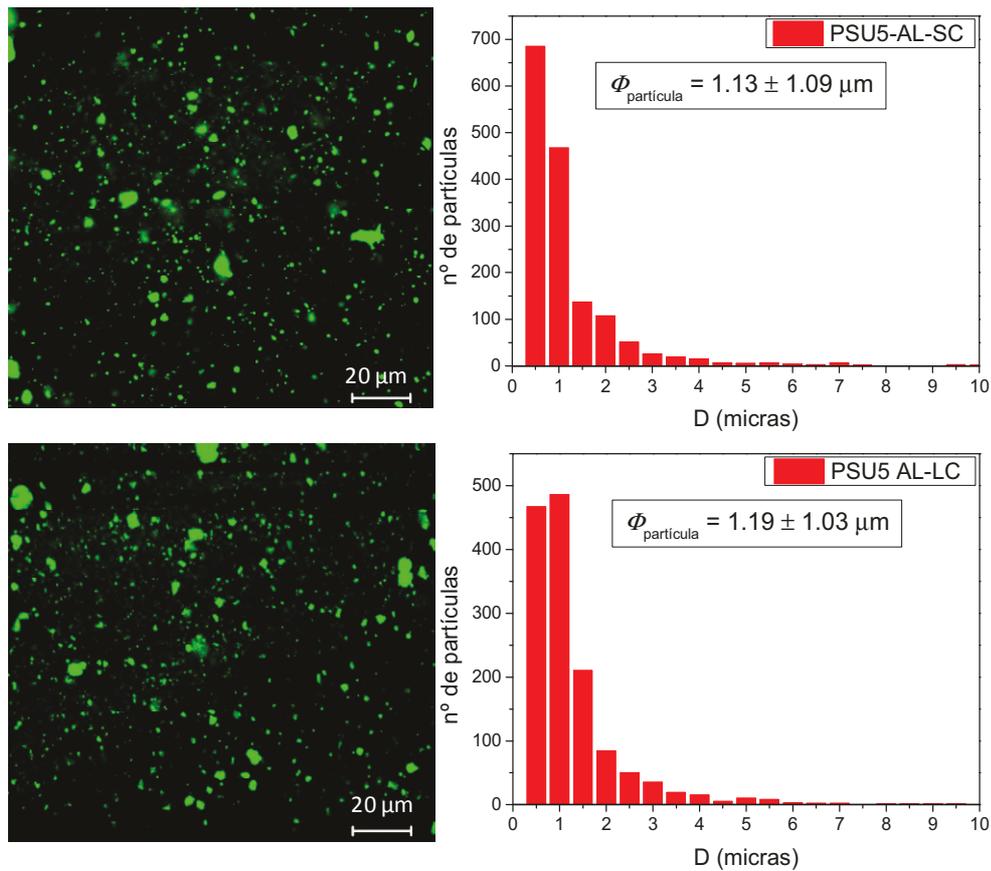


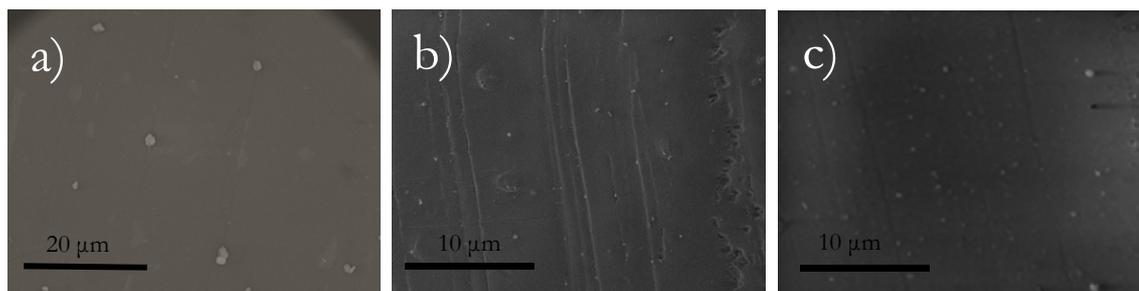
Figura 5. 10 Imágenes de microscopía de confocal de la PSU5-AL-SC y PSU5-AL-LC y distribución de tamaños de agregados

Las distribuciones de los nanocomposites PSU2AL-SC/LC son  $1.10 \pm 0.83$  y  $1.15 \pm 0.92$  respectivamente. Por lo que se puede concluir que las distribuciones de tamaños son iguales independientemente de la longitud de cadena injertada y de la carga de alúmina añadida a la matriz.

Por tanto, mediante esta técnica se detecta claramente las diferencias entre la alúmina de partida y la funcionalizada. Ya que el sistema con alúmina no funcionalizada muestra grandes aglomerados mientras que la alúmina funcionalizada con cadenas de PSU presenta una gran mejora en el estado de dispersión, caracterizada por agregados de tamaño mucho menor y una dispersión homogénea. Se debe aclarar que este equipo muestra una limitación ya que no tiene la resolución necesaria para detectar tamaños menores a 290 nm. Mediante esta técnica de microscopía por tanto se confirma la presencia de agregados pero también queda patente que el injerto de PSU favorece claramente la disminución del tamaño de los agregados y genera distribuciones de tamaño muy homogéneas<sup>25</sup>. Sin embargo, cuando las nanopartículas no están modificadas, tienden a agregarse, lo que genera una peor dispersión de éstas en la matriz de polisulfona.

### a.3) Microscopía de FESEM

Se analizaron los nanocomposites al 2% y 5% en peso mediante microscopía electrónica de alto campo (FESEM). Debido a la similitud de las imágenes se incluyen en este apartado las obtenidas para los nanocomposites al 5% de alúmina que son una representación del conjunto, *Figura 5. 11*. La imagen a) corresponde a PSU5-AL y está tomada a 20 micras, b) y c) corresponden a los nanocomposites con partículas funcionalizadas y están tomadas a 10 micras.



*Figura 5. 11* Imágenes FESEM a) PSU5-AL, b) PSU5-AL-SC, c) PSU5-AL-LC

Las micrografías obtenidas coinciden con las imágenes mostradas por microscopía de confocal demostrando la efectividad del injerto de cadenas de PSU. Aunque no hay evidencia de nanopartículas aisladas, las micrografías de FESEM y LSCM indican que la distancia entre los agregados es mucho mayor que sus diámetros. Las *Figura 5. 11b* y *Figura 5. 11c* muestran que las nanopartículas de alúmina funcionalizadas forman aglomerados pero están homogéneamente dispersas y con tamaños en torno a 1 micra.

### a.4) Microscopía de Transmisión Electrónica, TEM

Se muestran las imágenes para las muestras preparadas al 2% y al 10% en peso de alúmina, ya que son los casos más extremos. En la *Figura 5. 12* se exponen las imágenes de TEM de los nanocomposites al 2% en peso de nanopartículas comprobándose que los tamaños están comprendidos entre 7 y 20 nm, que corresponde a partículas primarias y agregados de dos y tres partículas aproximadamente. Se observa que apenas hay diferencia entre PSU2-AL y PSU2-AL-SC/LC. Esto parece indicar que la presencia de cadenas de PSU en la superficie de las nanopartículas es capaz de evitar la formación de grandes aglomerados de tamaño micrométrico pero no evita la formación de aglomerados nanométricos.

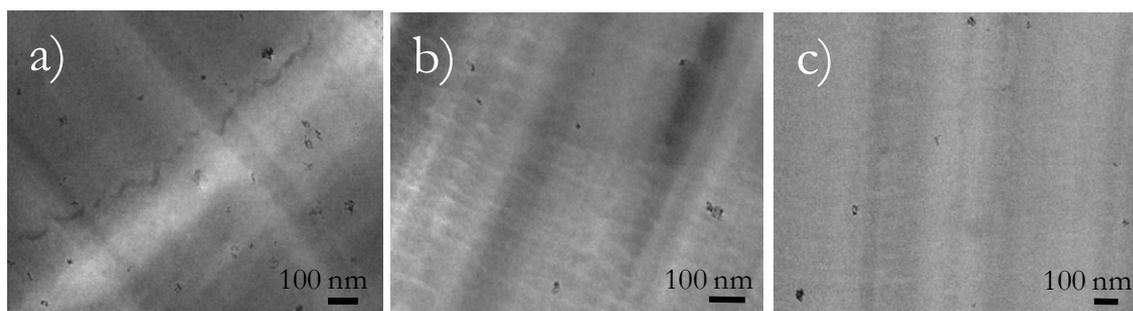


Figura 5. 12 Imágenes de TEM a) PSU2 AL, b) PSU2 AL-SC, c) PSU2 AL LC

A continuación en la, *Figura 5. 13*, se muestran las superficies de fractura de los nanocomposites PSU10-AL y PSU10-AL-SC/LC.

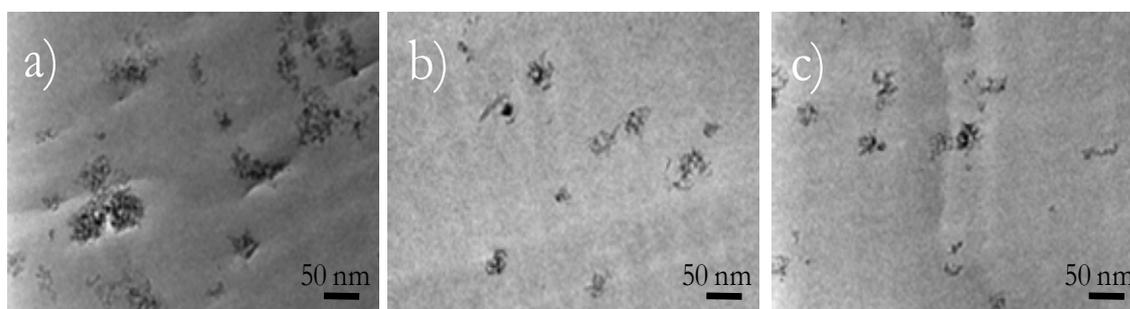
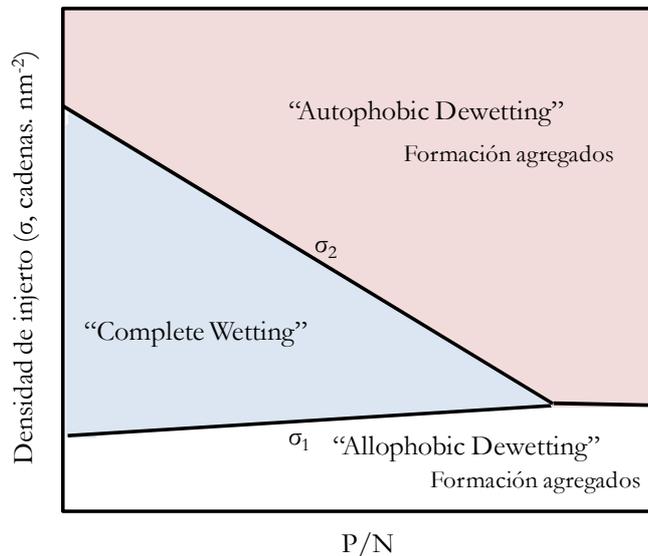


Figura 5. 13 Imágenes de TEM a) PSU10 AL, b) PSU10 AL-SC, c) PSU10 AL LC

A cargas tan elevadas siguen observándose tamaños de agregado similares, si bien es cierto, que los tamaños para PSU10-AL llegan a superar los 50 nm. Sin embargo, la superficie de PSU10-AL-SC y PSU10-AL-LC muestran aglomerados de tamaño inferior. Por lo que se puede afirmar que aunque la carga añadida sea elevada, el efecto que deriva de la funcionalización de las nanopartículas de alúmina se mantiene ligeramente a cargas de nanorrelleno elevadas.

Tras analizar las muestras por distintas técnica microscópicas podemos establecer que la funcionalización superficial de las nanopartículas con cadenas de PSU favorece una importante disminución del tamaño de agregado siendo capaces de obtener dispersiones homogéneas de las mismas en la matriz de PSU. Además se comprueba por SEM que parece mejorarse la interacción matriz/nanopartícula pudiendo observar cómo la alúmina se encuentra bien embebida en la matriz, debido a que las cadenas libres de la matriz parecen ser capaces de mojar a las cadenas injertadas en la superficie de las nanopartículas. Tras observar las diferentes imágenes destaca el hecho de que sean similares para las nanopartículas funcionalizadas con cadenas cortas y largas. Lo que puede estar indicando que el estado de dispersión dependerá tanto de la longitud de estas cadenas injertadas como

de la densidad de injerto alcanzada con cada una de ellas. Se han reportado en la literatura diversos estudios experimentales y teóricos con polímeros diferentes a la polisulfona, especialmente para poliestireno (PS) injertado en nanopartículas de sílice<sup>26</sup> y mezclado posteriormente con su homopolímero<sup>27,28</sup>, sistemas de polidimetilsiloxano injertado en nanopartículas de sílice y nuevamente mezclado con su homopolímero<sup>29</sup> y polímeros tales como poli (metacrilato de metilo) (PMMA) injertado en nanoesferas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>30</sup> y en nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ <sup>31</sup> o sistemas de 1-4-poliisopreno injertado en esferas de  $\text{SiO}_2$ <sup>32</sup>. Según Sunday<sup>27</sup> cualquier sistema polímero/refuerzo presenta un diagrama de fases como el ilustrado en la *Figura 5. 14*. En este diagrama se muestra la relación entre la densidad de injerto ( $\sigma$ ) y los pesos moleculares de las cadenas injertadas y de la matriz, denominados como  $N$  y  $P$  respectivamente. Como ya se explicó en el capítulo 1 la gráfica indica cómo es la mojabilidad entre las cadenas en función de estos tres factores. Obviamente cada sistema polímero/refuerzo mostrará estructuras y propiedades muy diferentes pero cualquier sistema de este tipo manifestará tres zonas diferentes como las que se muestran a continuación.



*Figura 5. 14 Ilustración de un diagrama de fases de la estabilidad de las nanopartículas en función de la densidad de injerto y de la relación de longitudes de cadena  $P/N$ , donde  $N$  corresponde al peso molecular de las cadenas injertadas y  $P$  el peso molecular de las cadenas de la matriz, adaptado de ref 27*

Existe una zona crítica, para una densidad de injerto y relación entre las cadenas injertadas y las cadenas de la matriz determinada, denominada como *Complete Wetting*, donde la mojabilidad alcanzada se considera adecuada. Ya que en esta región las cadenas libres de la matriz son capaces de penetrar entre las cadenas injertadas en la superficie de las nanopartículas, y por tanto por un lado se favorece una buena dispersión de las nanopartículas y por otro lado se puede obtener un buen contacto interfacial entre ambos. Encontrarnos fuera de esta zona crítica, es decir, obtener densidades de injerto excesivas o en defecto y una relación de pesos moleculares errónea deriva en resultados negativos,

generándose grandes agregados de nanopartículas en la matriz. Ésto se debe a que si la densidad de injerto es excesiva, las cadenas libres de la matriz no pueden penetrar entre las cadenas injertadas, ya que éstas se solapan y expelen las cadenas libres de la matriz, separándose en dos fases diferentes (nanopartículas-cadenas PSU/cadenas de PSU libres). Como consecuencia, disminuye la adhesión interfacial y las nanopartículas tienden a agregarse. Esto correspondería a la zona denominada *Autophobic dewetting*. Pero si la densidad de injerto es insuficiente, nos podemos encontrar en la zona denominada *Allophobic dewetting* donde tampoco se mejora la dispersión o la adhesión interfacial ya que las cadenas injertadas tienden a plegarse, adoptando una configuración plegada sobre sí misma sin posibilidad de que la matriz penetre, disminuyendo la adhesión interfacial. Además, la baja densidad de injerto no es suficiente para evitar las fuerzas de atracción entre los núcleos de las nanopartículas, formándose agregados. Es importante llegar a una conformación adecuada de las cadenas injertadas sobre la superficie de la nanopartícula, que depende fuertemente de la densidad de injerto ( $\sigma$ ) y la longitud de las cadenas injertadas ( $N$ ), además del peso molecular de la matriz polimérica ( $P$ ). Con densidades de injerto muy bajas, nos encontramos en el caso más extremo denominándose *Mushroom* o Champiñón, y las cadenas se pliegan sobre sí mismas. Según se va incrementando la densidad de injerto, estas cadenas muestran menor capacidad para plegarse y empiezan a mostrar una conformación más estirada. Si la densidad de injerto es elevada, las cadenas ya no tienen espacio para plegarse sobre sí mismas y se hallarán estiradas, denominándose al caso de más extremo como *brush* o cepillo.

En resumen, estas diferentes conformaciones que pueden adquirir las cadenas injertadas es lo que realmente influirá en el mojado entre cadenas. Es decir, no es recomendable alcanzar los casos extremos de *Mushroom* o *brush*, ya que ambos derivan en la obtención de agregados e interfases matriz/relleno débiles, ya que no hay un mojado correcto. Por tanto, las nanopartículas funcionalizadas con cadenas de polímero dispersadas en una matriz homopolimérica muestran diferentes regiones de estabilidad en función de  $\sigma$ ,  $N$  y  $P$ . Sunday<sup>27</sup> explica que las mejores condiciones se dan para una densidad de injerto ( $\sigma$ ) moderada y una relación  $P/N \leq 1$ . En este trabajo se mantiene constante el peso molecular de la matriz ( $P=16000 \text{ g.mol}^{-1}$ ), y se varía la relación  $P/N$ , ya que trabajamos con dos polímeros de diferente peso molecular ( $N=16000 \text{ g.mol}^{-1}$  y  $N=2400 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Por tanto, las dos relaciones seguidas en este trabajo al variar la longitud de la cadena injertada han sido  $N = P$  y  $N < P$ . Realmente el segundo caso escogido en principio no es el más idóneo para conseguir situarnos en la zona del diagrama de fases más óptimo. Pero para poder llegar a la situación adecuada de  $P/N < 1$  podemos seguir dos caminos: Disminuir el peso molecular de la matriz ( $\downarrow P$ ), situación poco recomendable porque disminuir el peso molecular del polímero podría hacerle perder sus propiedades tecnológicas, o aumentar el peso molecular de la cadena injertada ( $\uparrow N$ ), vía poco recomendable puesto que el injerto de las cadenas ha sido mediante el método de *grafting to*. El injerto de cadenas por esta vía tiene la dificultad de que según se van injertando las cadenas, se va complicando el acercamiento de nuevas cadenas debido a impedimentos estéricos. Por tanto no es muy adecuado trabajar con

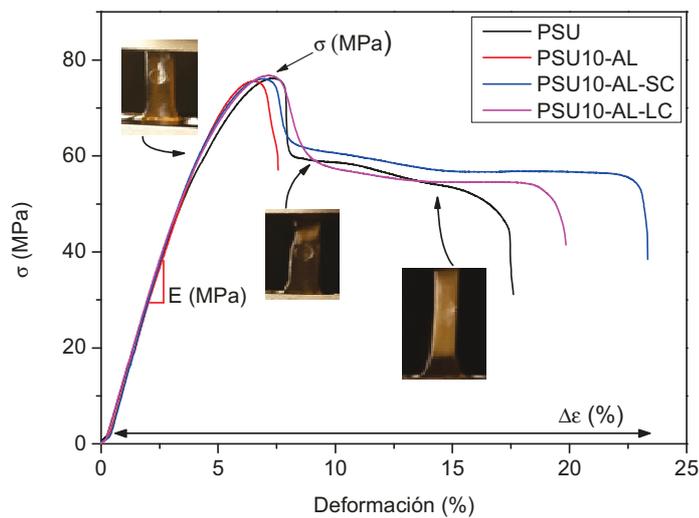
cadena de muy elevado peso molecular, ya que disminuiría demasiado la densidad de injerto.

En este trabajo, el injerto de cadenas de PSU de las nanopartículas ha tenido como consecuencia una disminución importante del tamaño de agregado, así que se puede pensar que estamos en la zona de la gráfica que es indicada por el símbolo  $\sigma$ , es decir, que tenemos un mojado parcial.

El comportamiento mecánico dependerá de la naturaleza del nanorrelleno empleado, su dispersión en la matriz, el porcentaje añadido y el método de preparación de los nanocomposites. Por tanto, el comportamiento que presentará este nuevo material compuesto dependerá del balance entre varias contribuciones asociadas a las características superficiales de la matriz y del nanorrelleno, las propiedades interfaciales matriz/nanorrelleno, la ductilidad del material y la forma y tamaño del refuerzo, entre otros<sup>33</sup>.

### 5.3 PROPIEDADES MECÁNICAS (Tracción)

Se ha estudiado el comportamiento mecánico de los nanocomposites mediante el ensayo de tracción. A continuación se muestra a modo de ejemplo las curvas obtenidas en el desarrollo del ensayo para la PSU y los nanocomposites con carga de 10 % en peso. Del análisis de la curva se obtiene el módulo de elasticidad (módulo de Young), límite de elasticidad y la capacidad de deformación del material (ductilidad), *Figura 5. 15*.



*Figura 5. 15 Curvas de tensión-deformación realizadas a  $1\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ , para el estudio del comportamiento mecánico de los nanocomposites en esta investigación.*

En la siguiente *Tabla 5. 4* se muestran los valores obtenidos para el módulo de elasticidad ( $E$ ), el límite de elasticidad ( $\sigma$ ) y la deformación a rotura ( $\epsilon$ ) de todos los nanocomposites, acreditando que la polisulfona muestra un módulo de elasticidad de 1628 MPa, límite de elasticidad de 73.6 MPa y una capacidad de deformación antes de romper superior al 20%. Estos resultados son comparados con los correspondientes valores obtenidos en los nanocomposites al 2, 5 y 10% en peso de nanopartículas.

*Tabla 5. 4 Valores de módulo de elasticidad ( $E$ ), límite de elasticidad ( $\sigma$ ) y deformación a rotura ( $\epsilon$ ) de la polisulfona y nanocomposites obtenidos del ensayo de tracción, célula de 1 kN y velocidad de 1mm.min<sup>-1</sup>*

Nanocomposite	Módulo de elasticidad		Límite de elasticidad $\sigma$ (MPa)	Deformación a rotura	
	E (MPa)	$\Delta E$ (%)		$\epsilon$ (%)	$\Delta \epsilon$ (%)
PSU	1628±28	-	73.6±2.5	20±4	-
PSU2-AL	1494±3	-8	72.0±1.8	13±2	-35
PSU5-AL	1666±18	+2	74.3±1.3	12±0	-40
PSU10-AL	1726±4	+6	78.0±2.6	7±1	-65
PSU2-AL-SC	1650±9	+2	75.8±1.7	15±2	-25
PSU5-AL-SC	1694±13	+4	76.4±1.6	21±2	+5
PSU10-AL-SC	1733±6	+7	74.3±1.0	23±2	+15
PSU2-AL-LC	1665±11	+2	74.0±0.0	16±2	-21
PSU5-AL-LC	1706±30	+5	77.8±0.6	24±2	+17
PSU10-AL-LC	1754±11	+8	77.0±2.3	23±3	+15

Las *Figura 5. 16* y *Figura 5. 17* muestran los resultados de la tabla de manera gráfica tanto del módulo de elasticidad ( $E$ ) como del límite de elasticidad ( $\sigma$ ) de la polisulfona, indicadas mediante una línea continua, como de los distintos nanocomposites preparados.

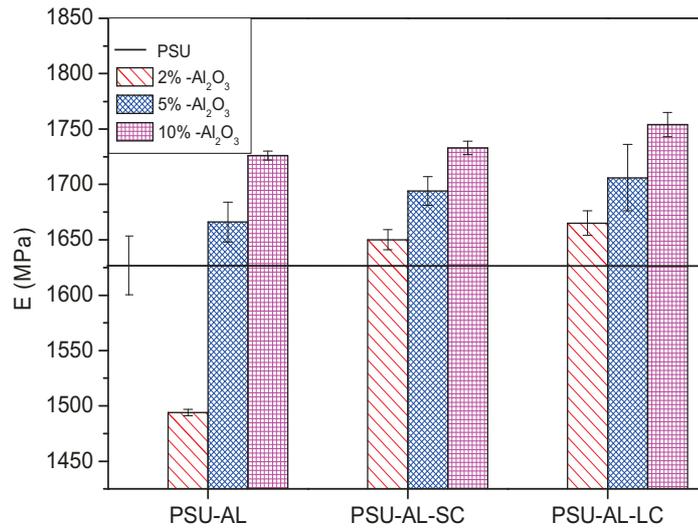


Figura 5. 16 Módulo de elasticidad ( $E$ ) de la polisulfona y nanocomposites obtenidos del ensayo de tracción, célula de 1 kN y velocidad de 1mm.min<sup>-1</sup>

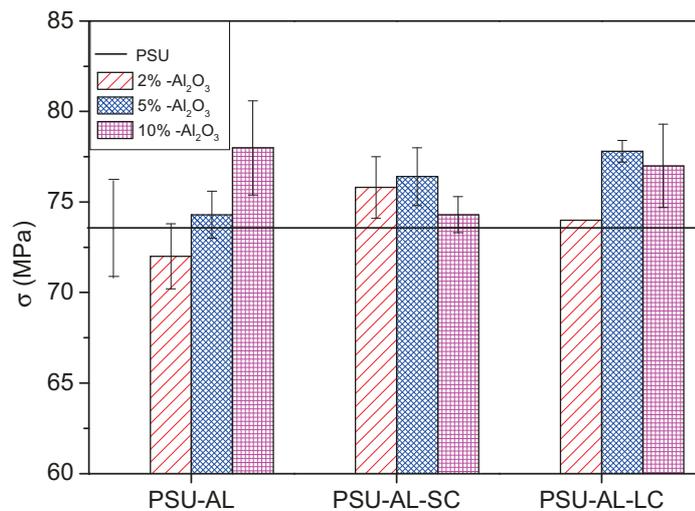


Figura 5. 17 Límite de elasticidad de la polisulfona y nanocomposites obtenidos del ensayo de tracción, célula de 1 kN y velocidad de 1mm.min<sup>-1</sup>

El límite de elasticidad,  $\sigma$ , no sufre un aumento significativo, llegando a incrementos de 4.6% para las nanopartículas funcionalizadas con cadenas de PSU 16k (PSU-AL-LC). Respecto al módulo de elasticidad,  $E$ , llegamos a un 8% de incremento respecto a la polisulfona inicial para los nanocomposites al 10% de nanopartículas funcionalizadas con cadenas de PSU 16k. Pero las variaciones más significativas se descubren en los nanocomposites con porcentajes de carga de un 2% en peso de nanorrelleno. A estas concentraciones se comprueba la influencia de las cadenas injertadas, ya que si éstas no se encuentran presentes, el módulo de

elasticidad llega a disminuir hasta un 8%, en cambio se produce un incremento si se encuentran funcionalizadas. La disminución del módulo podría deberse a la presencia de aglomerados de nanopartículas como reporta Ionita<sup>34</sup> que obtuvo una disminución en ambos valores en nanocomposites de polisulfona con cargas al 2% en peso de grafeno.

Para entender mejor el incremento que se produce en el módulo de elasticidad, se muestra en la siguiente *Tabla 5. 5* la variación relativa del módulo de elasticidad ( $1 - E_c/E_M$ , donde el subíndice *c* y *M* se refieren a los nanocomposites y a la matriz de polisulfona, cuyos módulos han sido medidos experimentalmente).

*Tabla 5. 5 Variación relativa del módulo de elasticidad (E) de la polisulfona y nanocomposites obtenidos del ensayo de tracción-deformación*

Nanocomposite	Alúmina	Alúmina-SC	Alúmina-LC
Variación relativa del módulo de elasticidad (Young) ( $1 - E_c/E_M$ )			
PSU	-	-	-
PSU 2%	-0.080	0.014	0.023
PSU 5%	0.023	0.041	0.048
PSU 10%	0.060	0.065	0.077

Se demuestra por tanto que la funcionalización de la superficie de las nanopartículas conduce a una mejora del módulo de elasticidad, siendo ligeramente mayor este aumento en el caso de las nanopartículas con cadenas largas injertadas (PSU 16k). Este resultado es la consecuencia de la disminución del tamaño de la nanopartícula y mejora de la dispersión, tal y como reportan diferentes autores para sistemas polímero/nanorrefuerzo en los cuales han funcionalizado con cadenas de polímero estos nanorrefuerzos<sup>24,35,36</sup>. El hecho de que además los valores sean superiores para los nanocomposites con partículas funcionalizados con cadenas largas, puede estar revelando un mayor grado de interacción física entre las cadenas injertadas y las cadenas de la matriz en comparación con las cadenas cortas, lo que se traduce en un ligero aumento de este módulo, debido a una mejora en la interfase matriz/nanorrefuerzo. Sin embargo, los valores de módulo se asemejan a cargas elevadas. Tal y como se ha mostrado por microscopía de TEM, al 10% de nanopartícula, el tamaño de agregado para los nanocomposites funcionalizados y sin funcionalizar no muestran demasiada diferencia. Por este motivo, los valores no difieren demasiado y se puede pensar que el incremento del módulo de elasticidad es debido a la presencia de la alúmina.

Respecto a la ductilidad se muestra en la *Figura 5. 18* que la incorporación de nanopartículas sin tratar en la matriz de polisulfona provoca una disminución lineal hasta llegar a perder un 65% de ductilidad para la muestra PSU10-AL. Para estos últimos nanocomposites no fue posible observar siquiera el proceso de blanqueamiento (*crazing*) de las probetas antes de

alcanzar el límite de elasticidad, efecto característico de los polímeros termoplásticos dúctiles. Este fenómeno está asociado a la formación de difusas microcavidades a lo largo de la probeta de tracción<sup>37</sup>.

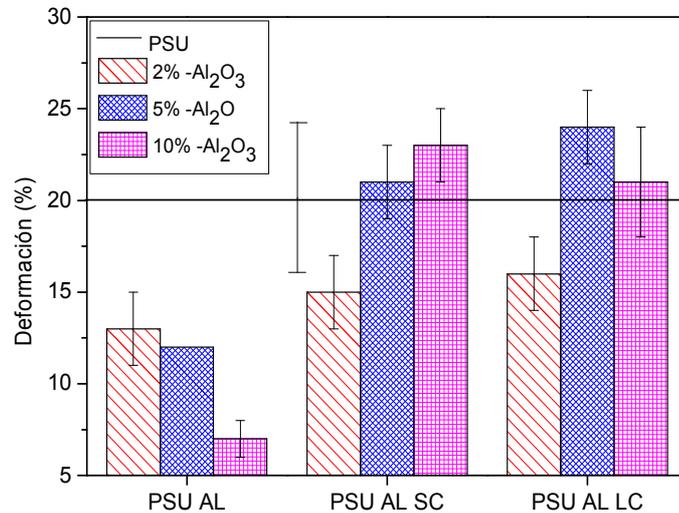
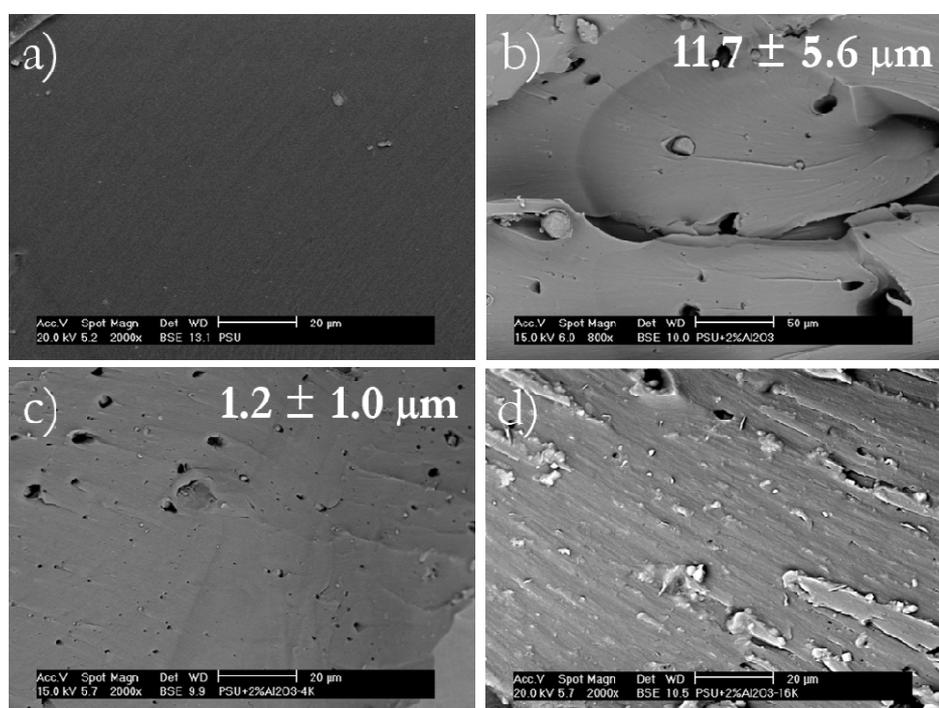


Figura 5. 18 Deformación (%) de la polisulfona y nanocomposites obtenidos del ensayo de tracción, la línea continua es el valor de la polisulfona

La importante disminución de la capacidad de deformación observada puede deberse a la presencia de grandes aglomerados de alúmina en la matriz que interrumpe la deformación de ésta por una posible ruptura de la red física (*entanglements*). Estos grandes aglomerados impiden el movimiento de las cadenas de polímero<sup>38</sup> durante el ensayo de tracción, rompiéndose la probeta antes de ser capaz de orientar sus cadenas. Por este motivo, al aumentar el porcentaje de nanopartículas de alúmina en la matriz el valor de la deformación a rotura disminuye de manera tan crítica. Sin embargo, los nanocomposites cuyas nanopartículas han sido funcionalizadas, PSU-AL-SC y PSU-AL-LC, son capaces de recuperar e incluso superar su capacidad de deformación al incrementar la carga de nanorrefuerzo. Un resultado similar se encuentra para nanocomposites poli(L-láctico)/TiO<sub>2</sub> donde la funcionalización de las nanopartículas con cadenas oligoméricas de ácido L-láctico provoca una menor pérdida de la capacidad de deformación del nanocomposite, exhibiendo una mayor ductilidad en comparación de los nanocomposites cuyas nanopartículas no han sido funcionalizadas<sup>24</sup> o en sistemas polietileno/nanotubos de carbono, funcionalizado el nanorrelleno con cadenas de polietileno<sup>39</sup>.

Por tanto, las cadenas injertadas pueden interactuar con las cadenas de la matriz, las cuales podrán reorientarse al aplicar un esfuerzo durante el ensayo de tracción y así mantenerse la deformación plástica característica de la PSU. Estas nanopartículas funcionalizadas ya no actúan como concentradores de tensión modificando el modo de rotura de dúctil a frágil<sup>40,41</sup>, fenómeno que ocurre cuando se añaden partículas cerámicas en una matriz termoplástica<sup>42</sup>.

A continuación, en la *Figura 5. 19* se muestran las imágenes de SEM de la superficie de los nanocomposites con cargas del 2 % tras realizar el ensayo de tracción.



*Figura 5. 19* Imágenes de SEM de la superficie de fractura en ensayo mecánico a) PSU, b) PSU2-AL, c) PSU2-AL-SC, d) PSU2-AL-LC

Se comprueba cómo cada nanocomposite muestra una superficie de fractura diferente. La micrografía a) muestra la superficie de PSU; es una superficie lisa y compacta característica de los materiales dúctiles. La micrografía b) corresponde a la superficie de la muestra PSU2-AL. Esta imagen enseña la presencia de grandes agregados, algunos todavía presentes y otros que han sido arrancados durante el ensayo pero que han dejado su huella en forma de agujeros (11.7 micras). La micrografía c) corresponde a la muestra PSU2-AL-SC, en esta imagen se observa presencia de nanopartículas todavía embebidas en la matriz pero también presencia de agujeros, aunque de menor tamaño (1.2 micras) que en la imagen b). Por último, en la imagen d) se muestra una superficie totalmente diferente. Corresponde al nanocomposite PSU2-AL-LC. Se comprueba que en este caso, las nanopartículas siguen embebidas en la matriz tras el ensayo de tracción. Por tanto, la interacción entre las cadenas de polisulfona injertadas y las cadenas de la matriz permite que las nanopartículas permanezcan en la matriz durante el ensayo. Sin embargo, a tenor de la superficie que muestra el nanocomposite PSU2-AL-SC, la funcionalización con cadenas cortas de PSU no permite generar interacciones físicas tan fuertes que puedan resistir durante el ensayo mecánico, a pesar de demostrarse por microscopía de SEM que las nanopartículas están perfectamente embebidas cuando se analizó la superficie de la muestra tras realizar una fractura criogénica. Esto confirma la suposición realizada sobre el motivo por el que los

valores de módulo de elasticidad son ligeramente superiores para los nanocomposites PSU-AL-LC.

### 5.3.1 Cálculo teórico del módulo de elasticidad

Es fundamental conocer si las variaciones de módulo de elasticidad que hemos obtenido son las esperadas o si la presencia de aglomerados ha podido derivar en unos valores menores de los que debieran haber sido por la presencia de nanorrefuerzos cerámicos, por lo que es necesario calcular los módulos teóricos de estos nanocomposites. Para ello existen diferentes modelos que te permiten estimar el módulo de elasticidad que debería alcanzar un nanocomposite. Uno de los más usados es el modelo de Halpin-Tsai, el cual estima un valor de módulo teórico del composite en función del módulo de la matriz  $E_m$ , módulo del relleno  $E_f$  y un factor de forma  $\zeta$ , de acuerdo a la siguiente ecuación<sup>43-45</sup>.

$$E_c = \frac{1 + \zeta\eta V_f}{1 - \eta V_f} E_m \quad [5. 2]$$

El valor de  $\zeta$  se calcula a partir de  $\zeta = 2w/t$ , donde  $w/t$  es la relación de aspecto y se considera que es 1 en partículas esféricas<sup>43,44,46-48</sup>, por tanto  $\zeta$  tendrá un valor de 2.  $V_f$  es la fracción en volumen de la nanopartícula y  $\eta$  se define como

$$\eta = \left( \frac{E_f}{E_m} - 1 \right) / \left( \frac{E_f}{E_m} + \zeta \right) \quad [5. 3]$$

Donde  $E_f$  es el módulo de la alúmina. Se toma como valor teórico  $360 \cdot 10^3$  MPa<sup>49</sup>, valor que se obtiene como media de los valores reportados.  $E_m$  es el módulo de la matriz, 1628 MPa para la polisulfona medido experimentalmente. Sin embargo, en ocasiones los módulos experimentales son diferentes a los valores teóricamente calculados por Halpin-Tsai. Esto se debe a que este modelo asume que hay una unión perfecta entre las partículas y la matriz, lo cual no suele ser cierto<sup>50</sup>. Este efecto de mala adhesión puede ser tomado en cuenta usando el modelo de Lewis Nielsen y los trabajos de McGee y McCullough tal y como reporta Johnsen<sup>44</sup>. Este autor muestra que el módulo del composite puede ser predicho usando esta expresión

$$E_c = \frac{1 + (K_E - 1)\beta V_f}{1 - \beta\mu V_f} E_m \quad [5. 4]$$

Donde  $k_E$  es el coeficiente de Einstein,  $\beta$  y  $\mu$  son valores constantes que se obtienen a partir de las siguientes expresiones:

$$\beta = \left( \frac{E_f}{E_m} - 1 \right) / \left( \frac{E_f}{E_m} + (k_E - 1) \right) \quad [5. 5]$$

$$\mu = 1 + \frac{(1 - V_f)}{V_{max}} [V_{max} V_f + (1 - V_{max})(1 - V_f)] \quad [5. 6]$$

Donde  $V_{max}$  es la fracción máxima en volumen de nanopartículas, cuyo valor ya está establecido para dos situaciones extremas, siendo  $V_{max}=0.632$  para empaquetamiento aleatorio compacto sin aglomeración y  $V_{max}=0.370$  para empaquetamiento aleatorio compacto con aglomeración. En este estudio se va emplear el caso de un empaquetamiento aleatorio compacto con presencia de aglomerados ( $V_{max}=0.370$ ), ya que la presencia de éstos ha sido confirmada.

El valor de  $k_E$  depende del grado de adhesión de la partícula con la matriz, estando establecido que para una matriz con un coeficiente de Poisson de 0.5 que contiene partículas esféricas dispersas en su seno, será  $k_E = 2.5$  si no ocurre deslizamiento (*no-slippage*) en la interfase, y  $k_E=1$  si sí ocurre este deslizamiento (*slippage*)<sup>44,46,48</sup>. Sin embargo, en el caso de matrices con un coeficiente de Poisson menores a 0.5, en nuestro estudio  $\nu_{pSU} = 0.37^{51-54}$ , los valores serán  $k_E=2.202$  si no hay deslizamiento y  $k_E=0.881$  si sí se da el fenómeno de deslizamiento, debido a que los valores de  $k_E$  son reducidos por un factor de 0.881 tal y como demuestra Nielsen<sup>55</sup>.

La siguiente *Figura 5. 20* muestra una comparación entre los valores experimentales medidos y los valores que se predicen con estos modelos, en función de la concentración de nanorrelleno. Se comprueba que los valores experimentales y teóricos, tienen un comportamiento creciente al aumentar el porcentaje de alúmina, debido al elevado módulo que presenta la alúmina tal y como ya se ha indicado previamente.

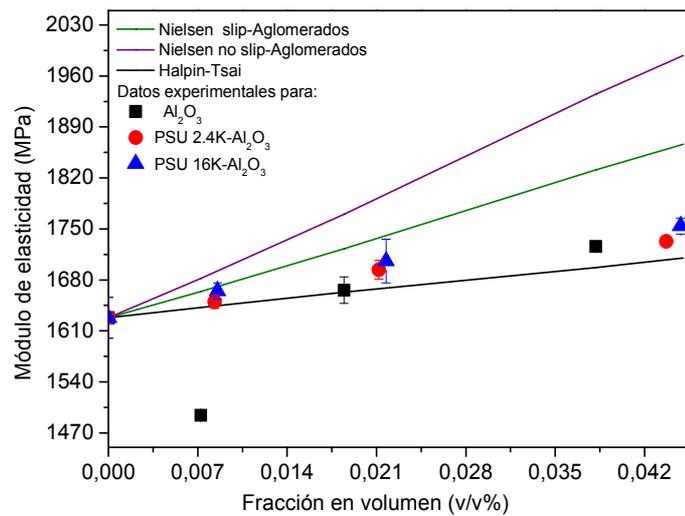


Figura 5. 20 Comparación de valores experimentales de módulo de Young de nanocomposites frente a valores teóricos obtenidos por diferentes modelos (Halpin-Tsai y Lewis-Nielsen)

Se comprueba también como los datos experimentales no se ajustan perfectamente a ningún modelo teórico. Siendo quizás el modelo de Halpin-Tsai el que mejor se ajusta a nuestros valores experimentales, sobre todo para las cargas elevadas. Este modelo no tiene en cuenta cómo es la interfase matriz/nanopartícula. Por tanto, la mejora de interfase que hemos conseguido afecta positivamente a la ductilidad del nanocomposite pero no es lo suficientemente influyente en el módulo de elasticidad del *bulk*.

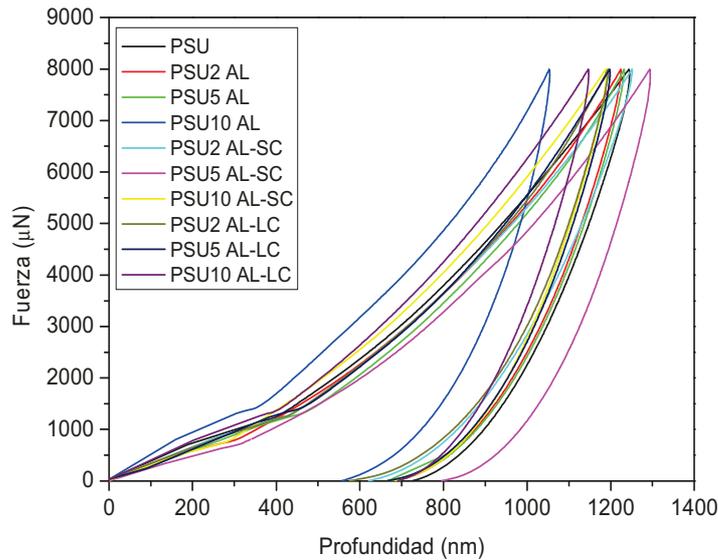
En conclusión podemos establecer que el incremento del módulo en los diferentes nanocomposites se produce mayoritariamente por la presencia de las nanopartículas de alúmina. No obstante la funcionalización de las nanopartículas favorece una importante disminución del tamaño de los aglomerados y una mejoría en la interfase matriz/nanopartículas. Lo que se traduce en una mejora de la ductilidad de los materiales y valores ligeramente superiores de módulo de elasticidad.

## 5.4 NANOINDENTACIÓN

La necesidad creciente de caracterizar las propiedades a escala nanométrica de los materiales poliméricos ha favorecido el desarrollo de la técnica de nanoindentación. Técnica además que se incluye dentro de los ensayos no destructivos. Mediante este método, se mide de manera continua la carga aplicada y la profundidad de penetración del indentador en el material, durante un ciclo de carga y descarga. Mediante análisis de imagen se determina el área de contacto entre el indentador y el material medido. Con el área y el análisis de las curvas de descarga, se obtienen las propiedades mecánicas del material, especialmente dureza

y módulo de elasticidad. Los ensayos de indentación están basados en la deformación local (escala nanométrica) que se produce al aplicar el indentador, en este caso un diamante Berkovich y en las condiciones de trabajo ya descritas en el capítulo 2.

A continuación, se incluye a modo de ejemplo una gráfica que representa un ensayo de indentación para la PSU y cada uno de los diferentes nanocomposites ensayados, *Figura 5. 21*.



*Figura 5. 21 Ejemplo de indentación para la PSU y cada uno de los composites ensayados*

En la siguiente *Tabla 5. 6*, se muestran los valores obtenidos directamente del equipo de medida, de módulo reducido ( $E_R$ ), penetración del diamante ( $D$ ) y dureza ( $H$ ) de cada uno de los nanocomposites. Mediante esta técnica se estima un módulo reducido para poder considerar la deformación elástica del indentador y de la muestra a análisis, ya que no podemos considerarlos completamente rígidos.

Tabla 5. 6 Valores de módulo reducido, Penetración huella y dureza de la polisulfona y nanocomposites obtenidos del ensayo de nanoindentación

Nanocomposite	Módulo reducido		Penetración huella D (nm)	Dureza H (MPa)
	$E_R$ (MPa)	$\Delta E_R$ (%)		
PSU	4550±180	-	1064±25	191±6
PSU2-AL	4253±59	-6.5	1050±30	194±15
PSU5-AL	4610±130	+1.3	982±11	226±6
PSU10-AL	4700±104	+3.3	919±40	253±18
PSU2-AL-SC	4588±60	+0.8	1023±24	214±6
PSU5-AL-SC	4682±130	+2.9	1038±18	203±6
PSU10-AL-SC	4820±130	+5.9	1018±21	207±8
PSU2-AL-LC	4664±84	+2.5	1010±13	219±7
PSU5-AL-LC	4886±79	+7.4	1036±18	203±7
PSU10-AL-LC	4975±147	+9.3	992±20	204±7

Se muestra a continuación en las, *Figura 5. 22* y *Figura 5. 23*, la representación gráfica de los incrementos de módulo reducido y dureza de los diferentes materiales.

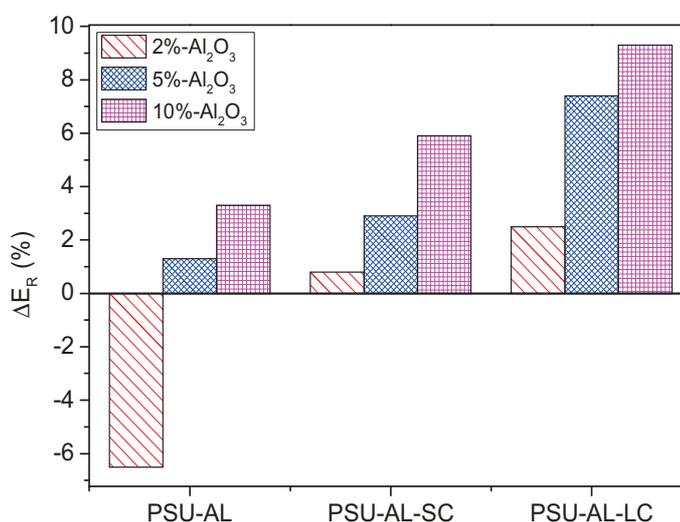


Figura 5. 22 Incremento de módulo reducido ( $E_R$ ) de los nanocomposites obtenidos del ensayo de nanoindentación

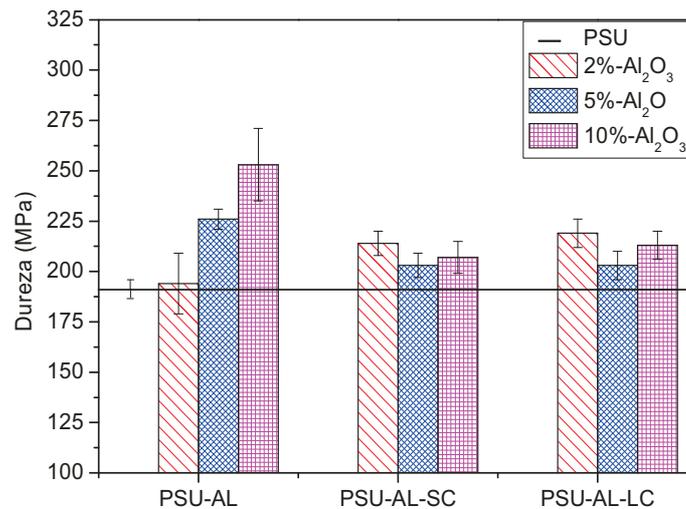


Figura 5. 23 Valores de dureza (MPa) de la polisulfona y nanocomposites obtenidos del ensayo de nanoindentación, la línea horizontal corresponde al valor de dureza observado para la PSU

Analizando la respuesta mecánica se puede establecer que:

- La relación de módulos reducidos obtenidos muestran un comportamiento similar a los módulos de elasticidad obtenidos mediante el ensayo de tracción. Siendo los valores superiores para los nanocomposites funcionalizados con cadenas de PSU. Esto indica que muestran el mismo comportamiento a nivel macroscópico como a nivel nanométrico. Por lo que al igual que en el ensayo de tracción, podemos afirmar que la disminución del tamaño de agregado y mejora de la dispersión, deriva en mejores resultados mecánicos. No obstante, es necesario calcular los módulos de elasticidad de los nanocomposites para poder compararlos con los módulos calculados por el ensayo de tracción.
- El estudio de las propiedades de dureza muestra relativas diferencias de los sistemas nanoestructurados con un contenido de alúmina entre 2-10% en peso y la influencia de la funcionalización de la superficie de las nanopartículas con cadenas de PSU comparando los resultados con la matriz de PSU pura. No se observan diferencias significativas para los nanocomposites con nanopartículas funcionalizadas. Sin embargo los nanocomposites PSU-AL muestran un comportamiento muy diferente, encontrando valores de dureza superiores debido a la presencia de grandes aglomerados al incrementar la carga de alúmina sin recubrir, que puede impedir que la punta de diamante penetre en el material de manera correcta. Además la presencia de estos grandes aglomerados mal dispersos provoca una disparidad de valores de dureza que se traduce en un valor de desviación estándar superior, (ver en *Tabla 5. 6* los valores de desviación estándar de PSU2-ALy PSU10-AL).

Por tanto, se produce un aumento de la dureza en todos los casos, siendo más acusado en los nanocomposites con alúmina sin funcionalizar. Este fenómeno parece ser común en

muchos materiales nanocompuestos poliméricos y generalmente se atribuye a la formación de aglomerados<sup>56</sup>. Es sabido que las nanopartículas de alúmina incluidas en una matriz polimérica incluso en baja proporción, puede aumentar la dureza de la matriz como en el caso del PEEK<sup>47,57</sup> que es considerado también un polímero de altas prestaciones. En el estudio de microdureza realizado por Goyal<sup>47</sup> sobre PEEK reforzado con materiales cerámicos, se efectúa un estudio teórico donde se realiza una correlación de valores de microdureza con el modelo de Halpin-Tsai. De este modo, los resultados pueden explicarse mediante un modelo de dos fases, con una matriz blanda (fase amorfa) y el nanorrefuerzo rígido (fase cristalina). Utilizando este estudio, el aumento de contenido de nanopartículas incrementará la resistencia a la deformación plástica. No obstante, este modelo es una aproximación muy básica y no tiene en cuenta que en la deformación de los polímeros puede afectar el efecto del confinamiento de las cadenas poliméricas en la región interfacial partícula/polímero.

#### Estimación del valor de dureza teórico

A continuación se presenta el estudio teórico realizado para estimar los valores de dureza de los nanocomposites. Para calcular estos valores se ha partido del modelo de mezclas (ROM), que es considerado el caso más sencillo.

$$H_c = H_f V_f + H_m V_m \quad [5.7]$$

Donde  $H_c$ ,  $H_f$  y  $H_m$  son la dureza del composite, partícula y matriz, respectivamente. Como  $H_f$  se ha tomado un valor de 1500 HV (14700 MPa)<sup>57</sup>.

Pero es importante tener en cuenta que el empaquetamiento máximo de las partículas varía con la distribución de tamaños y forma de las partículas. Por tanto, según reporta Goyal<sup>47</sup> se debe incluir un factor de eficiencia de endurecimiento ( $\beta$ ) en la ecuación [5.7].

$$H_c = \beta H_f V_f + H_m V_m \quad [5.8]$$

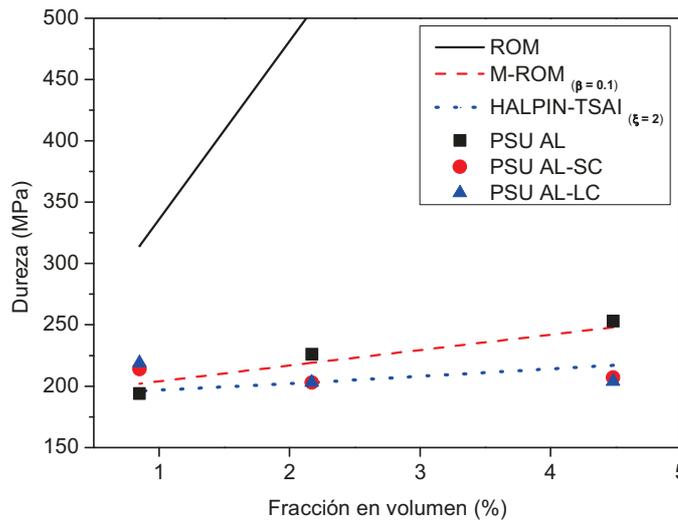
cuyo valor será menor de 0.2 para partículas, considerando Kuo<sup>57</sup> un valor de 0.1 para este tipo de nanopartículas.

Por otro lado, la ecuación de Halpin-Tsai se ajusta muy bien en estas estimaciones teóricas debido a que tiene en cuenta la relación de aspectos del nanorrelleno. Zamfirova<sup>58</sup> reportó que el módulo de un polietileno de ultra alto peso molecular se incrementaba junto con la dureza, así que teniendo este punto en cuenta, se aplicó la ecuación de Halpin-Tsai reemplazando el símbolo del módulo por el de la dureza de la matriz, como se muestra en la siguiente expresión.

$$H_c = H_m \left[ \frac{1 + \xi \eta V_f}{1 - \eta V_f} \right] \quad [5.9]$$

Donde el factor de forma  $\xi$ , será 2 según reporta Halpin-Tsai<sup>59</sup> y donde  $\eta$  se calcula a partir de  $\eta = [(H_f/H_m - 1) - (H_f/H_m + \xi)]$ .

Se ha decidido comparar los resultados experimentales medidos con ambos modelos teóricos, para ver a cuál de ellos se ajustarán mejor los resultados. La *Figura 5. 24* muestra el valor de la dureza experimental de los diferentes nanocomposites junto con los valores teóricos estimados con estas expresiones.



*Figura 5. 24 Correlación de las durezas experimentales y predichas para los nanocomposites*

Se observa como los valores medidos con los nanocomposites PSU-AL se ajustan perfectamente a los valores del modelo M-ROM, en cambio los resultados medidos para los nanocomposites PSU-AL-SC/AL se ajustan mejor al modelo de Halpin-Tsai. En el trabajo reportado por Goyal<sup>47</sup> para un nanocomposite PEEK/alúmina, los resultados se ajustan bien tanto al modelo M-ROM y al modelo Halpin-Tsai.

#### Estimación del Módulo de Young

A partir de los valores de módulo reducido se puede calcular el módulo de Young de los nanocomposites, tal y como reportan diversos autores<sup>60-62</sup> con la siguiente expresión basada en el modelo de Oliver y Pharr.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad [5. 10]$$

Donde  $\nu$  y  $\nu_i$  son los coeficientes de Poisson de la muestra y del indentador respectivamente, que son 0.37 y 0.07. La punta de diamante es mucho más rígida que el polímero ( $E_i = 1140$  GPa)<sup>63</sup>, es decir,  $E \ll E_i$  por lo que la ecuación [5.10] se puede reducir a la ecuación [5.11].

$$\frac{1}{E_r} \approx \frac{(1 - \nu^2)}{E} \quad [5.11]$$

A continuación, en la *Tabla 5. 7* se comparan los resultados obtenidos del módulo de Young por la técnica de nanoindentación, aplicando el modelo de Oliver y Pharr, frente a los valores obtenidos por el ensayo de tracción. Lógicamente la tendencia de los resultados es similar por ambas técnicas, observando una disminución para los nanocomposites PSU2-AL como ocurría en el ensayo de tensión-deformación. Se observa un aumento siempre superior en nanocomposites con partículas funcionalizadas con cadenas largas de polisulfona, esto puede deberse a que el grado de interacción de las cadenas largas con las cadenas de la matriz es superior al que ocurre cuando las cadenas tienen menor longitud, como ya se ha explicado anteriormente.

*Tabla 5. 7 Comparación del módulo de elasticidad obtenido por tracción frente al módulo de elasticidad obtenido por nanoindentación aplicando el modelo de Oliver y Pharr*

Nanocomposite	TRACCIÓN	NANOINDENTACIÓN	
	Módulo de elasticidad (MPa)	Módulo de elasticidad Efectivo (MPa) OLIVER Y PHARR	
PSU	1628	4055	-
PSU2-AL	1494	3790	- 6.5
PSU5-AL	1666	4108	+1.3
PSU10-AL	1726	4188	+3.3
PSU2-AL-SC	1650	4088	+0.8
PSU5-AL-SC	1694	4172	+2.9
PSU10-AL-SC	1733	4295	+5.9
PSU2-AL-LC	1665	4156	+2.5
PSU5-AL-LC	1706	4354	+7.4
PSU10-AL-LC	1754	4433	+9.3

En la siguiente *Figura 5. 25* se han representado los valores del módulo de elasticidad obtenidos mediante la técnica de nanoindentación.

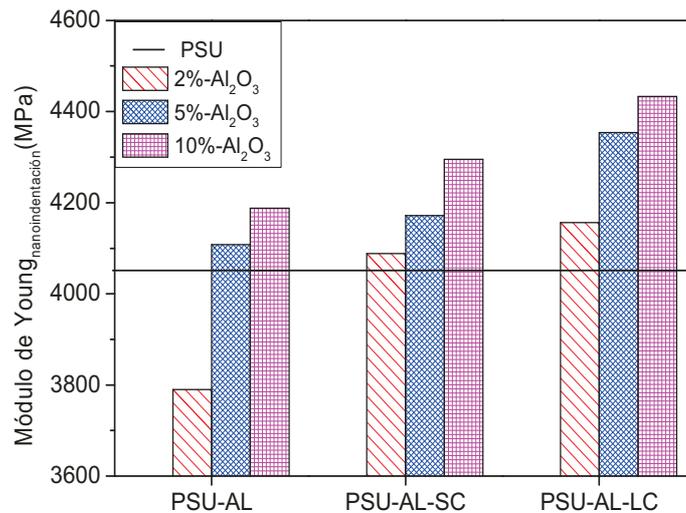
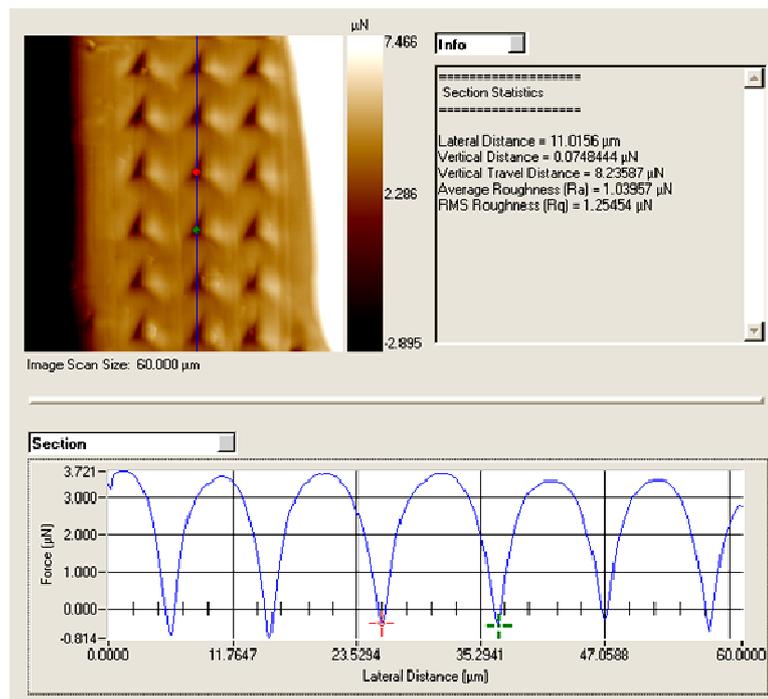


Figura 5. 25 Módulo de elasticidad ( $E$ ) de la polisulfona y nanocomposites aplicando el modelo de Oliver y Pharr a partir de los valores obtenidos por nanoindentación, la línea horizontal corresponde al valor de módulo observado para la PSU

Si comparamos los valores de módulo de elasticidad por ambos métodos vemos que son totalmente diferentes, siendo muy superiores por la técnica de nanoindentación. Se investigó el motivo de estas diferencias de módulo de elasticidad en función de la técnica empleada y se encontraron varios trabajos que explicaban este fenómeno. Se encontró que Uskokovic<sup>64</sup> comparaba los módulos de un sistema poli-L-láctico/hidroxiapatita alcanzados por nanoindentación con valores obtenidos de la bibliografía medidos por distintas técnicas como compresión y flexión, y el valor más alto se obtenía por la técnica de indentación. Justifica este resultado debido a que la nanoindentación tiende a derivar valores superiores en el módulo debido a que los puntos de muestreo que escogemos son libres de imperfecciones por imágenes *in situ*. En cambio en el ensayo de flexión se obtiene el módulo del “*bulk*”, por lo que incorporará los defectos que existen en el interior de la probeta. Además, hay que considerar también que cada técnica genera un estado de tensiones diferente, lo que puede dar lugar a módulos distintos. Encontramos otro autor, Odegard<sup>65</sup> que compara los resultados obtenidos por esta técnica frente a un ensayo dinámico mecánico (DMA) para un polietileno de alta densidad (HDPE). Nuevamente los valores de módulo superiores corresponden a los medidos por la técnica de nanoindentación, que se justifica por la diferencia de estados de estrés en la muestra bajo nanoindentación frente a las muestras bajo ensayos por DMA. Encontramos un estudio muy interesante<sup>66</sup> sobre la nanoindentación en polímeros y confirman la diferencia de los valores de módulo obtenidos por técnicas de “indentación sensible a la profundidad” (DSI), como es la técnica de la nanoindentación, frente a otras técnicas mecánicas macroscópicas, siendo superior el módulo en la superficie respecto al módulo del *bulk* ( $E_{local} \gg E_{bulk}$ ). Por ejemplo Lucas<sup>67</sup> reporta los valores experimentales obtenidos para un polímero como es el politetrafluoroetileno (Teflón) obteniendo por la técnica de indentación incrementos de

hasta un 200% si se comparan a los valores obtenidos por tracción y de 140% si lo comparan con los módulos medidos por DMA. En este trabajo se ha obtenido un incremento en torno a  $149 \pm 4 \%$ , así que se puede asegurar que estos resultados se encuentran dentro de los rangos de incremento reportados. Estas referencias justifican entonces los valores tan distintos obtenidos por esta técnica. Por lo que aunque sus valores no pueden ser comparados en número, sí podemos establecer una relación sobre las tendencias que muestran los valores obtenidos por cada técnica ya que por ambos métodos se obtienen resultados similares. El hecho de que las tendencias sean similares es un resultado interesante, ya que la comparación entre el módulo de Young de las pruebas macroscópicas (módulo del *bulk*) y el calculado a partir de indentación (módulo local) sólo puede ser aceptable si la muestra polimérica es homogénea y si las propiedades a nivel local son representativas de la totalidad<sup>68</sup>. Por lo que al obtener las mismas tendencias de incremento o disminución de los valores del módulo por tracción y por indentación, se puede confirmar que habrá un comportamiento homogéneo del nanocomposite.

En la siguiente *Figura 5. 26* se ha incluido a modo de ejemplo las huellas obtenidas en una probeta PSU5-AL donde se observa el perfil que dejan las indentaciones.

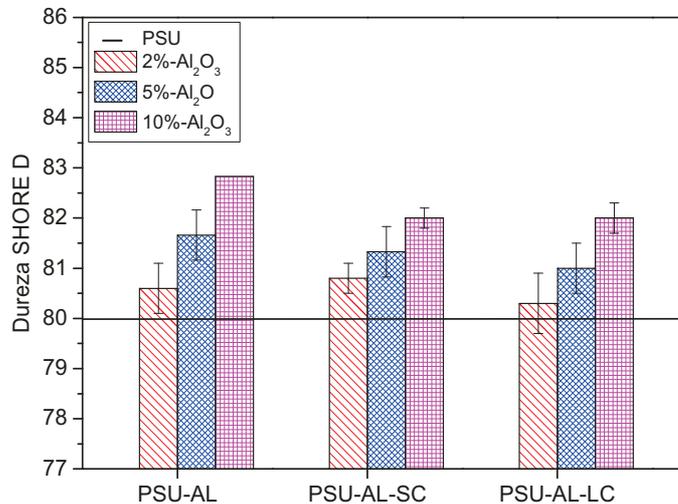


*Figura 5. 26* Imagen de huellas de nanoindentación y sus perfiles de PSU5-AL

## 5.5 DUREZA SHORE

Con esta técnica se computa con qué profundidad un cuerpo penetra dentro de un material. El indentador se somete a una carga a través de un muelle con unas características predefinidas. Cuanto mayor sea la dureza del material a ensayar, menor será la profundidad de penetración y mayor por tanto la carga aplicada. Las medidas de dureza se realizaron en la “escala Shore D”, al superar los valores de la dureza de “escala Shore A”. En esta escala D como ya se ha comentado en el capítulo 2 se usa un penetrador cónico de 30° y una carga de 50N (4536 g).

Esta técnica se incluye dentro de ensayos dinámicos en los que la carga se aplica en forma de impacto y el valor de dureza se obtiene a partir de la energía de rebote del penetrador tras impactar en la muestra, a diferencia del ensayo de nanoindentación, que se engloba dentro de los ensayos estáticos en los que la carga se aplica en forma estática o cuasi-estática donde la medida de dureza en este tipo de ensayo resulta del cociente de la carga aplicada y el área de la huella que deja el indentador en la superficie. Los valores obtenidos son siempre dependientes del método y las condiciones en las que se ensaya, por lo que para que un valor de dureza sea útil y permita su comparación debe estar acompañado de la indicación del método utilizado y las condiciones del ensayo. Con el empleo de esta técnica se ha pretendido comprobar si la relación de valores de dureza por una técnica estática o dinámica se mantenía. Se muestran los valores de dureza medidos en la *Figura 5. 27*.



*Figura 5. 27 Representación gráfica de los valores de dureza Shore obtenidos para los nanocomposites al 2, 5 y 10% en peso de alúmina, la línea continua indica el valor obtenido para la polisulfona que será la referencia, obtenidos por el ensayo de Dureza Shore D*

Se ha obtenido un valor experimental de dureza para la PSU de 80 D, valor estipulado para este polímero según la norma ASTM D 2240.

Se ha comprobado que la adición de nanopartículas de alúmina no es suficiente para incrementar la dureza Shore excesivamente debido a la alta rigidez intrínseca que muestra este polímero, observándose incrementos máximos en torno al 3.5% para PSU 10AL y de 2.5% para PSU 10AL-SC/LC.

Si comparamos estos valores a los valores de dureza obtenidos por el ensayo de nanoindentación, vemos que por ambas técnicas se produce un incremento notorio para PSU5-AL y PSU10-AL. Si se comparan los nanocomposites con alúmina funcionalizada, por ambas técnicas se obtienen valores superiores a la polisulfona de partida, aunque los incrementos no llevan la misma relación. Obtener en todos los casos valores de dureza superiores en los nanocomposites es algo lógico debido a la presencia de un nanorrefuerzo de alta dureza. Nuevamente se han obtenido valores de dureza superiores para los nanocomposites cuyas partículas no han sido funcionalizadas. Esto puede ser debido a que la presencia de agregados impide que el penetrador acceda fácilmente en la muestra. Aunque en este caso no obtenemos desviaciones estándar tan acusadas. Esto puede explicarse porque esta técnica no es tan meticulosa ya que el valor se obtiene directamente de una escala graduada y no se usa como en la técnica de nanoindentación un *software* acoplado que detecta cualquier mínima desviación de los valores.

Tras realizar un estudio exhaustivo de la respuesta de los nanocomposites a diferentes ensayos se puede llegar a la conclusión de que la funcionalización de las nanopartículas de alúmina con cadenas de PSU genera una mejora en el comportamiento de los nanocomposites a diferentes ensayos. Lo que confirma el beneficio que implica la funcionalización de las nanopartículas ya que provoca una disminución del tamaño de los aglomerados y una mejor interacción matriz/nanopartícula. Se debe hacer notar que aunque los valores de dureza son superiores respecto al material de partida, resultan ser menores en comparación con los nanocomposites cuyas nanopartículas no han sido modificadas. Esto se debe a como ya se ha explicado anteriormente, a la disminución del tamaño de agregados en la matriz como consecuencia de la modificación superficial de las nanopartículas.

Uno de los principales objetivos a la hora de sintetizar estos nuevos materiales era alcanzar una mejora de la resistencia al desgaste por abrasión de la matriz polimérica de polisulfona, con la intención de mejorar la vida útil del material.

Una técnica adecuada para poder estudiar el comportamiento a la abrasión es el denominado ensayo de desgaste o *Pin on disk*. Por lo que a continuación se muestran los resultados obtenidos con esta técnica.

## 5.6 ENSAYO DE DESGASTE (PIN ON DISK)

La fricción puede ser definida como la resistencia al movimiento relativo entre dos cuerpos que están en contacto. Para que uno de los cuerpos se mueva con respecto al otro se necesitará aplicar una fuerza tangencial al movimiento. Y mediante la relación entre esta fuerza  $F$  y la fuerza normal  $N$  se podrá conocer el coeficiente de fricción que suele ser representado con la letra  $f$ .

$$f = \frac{F}{N} \quad [5. 12]$$

La finalidad de esta técnica es comprobar si la presencia de las nanopartículas puede afectar al coeficiente de rozamiento de la polisulfona además de estudiar si la modificación de éstas influirá también en los resultados.

A continuación, en la *Tabla 5. 8* y *Figura 5. 28* se presenta el coeficiente de rozamiento con respecto a los diferentes materiales llevados a estudio en este trabajo, en las condiciones de  $F= 5\text{N}$  y velocidad moderada de 75 rpm. Se incluye en la tabla la pérdida de masa de cada muestra tras realizar el ensayo.

*Tabla 5. 8 Valores de coeficiente de rozamiento de la polisulfona y nanocomposites al 2, 5 y 10% en peso de alúmina obtenidos por el ensayo de Pin on disk aplicando  $F= 5\text{N}$  y velocidad 75 rpm*

Nanocomposite	Coef. Rozamiento	$\Delta_{\text{coef.roz}}(\%)$	$\Delta_{\text{masa}}$ (mg)
PSU	0.471±0.003	-	1.30±0.10
PSU2-AL	0.481±0.001	+2.12	1.40±0.05
PSU5-AL	0.494±0.002	+4.24	1.43±0.05
PSU10-AL	0.508±0.003	+7.86	1.53±0.11
PSU2-AL-SC	0.423±0.001	-10.19	1.13±0.11
PSU5-AL-SC	0.438±0.002	-7.00	1.26±0.05
PSU10-AL-SC	0.449±0.005	-4.67	1.26±0.05
PSU2-AL-LC	0.441±0.005	-6.37	1.28±0.10
PSU5-AL-LC	0.443±0.001	-5.94	1.30±0.15
PSU10-AL-LC	0.451±0.002	-4.25	1.30±0.05

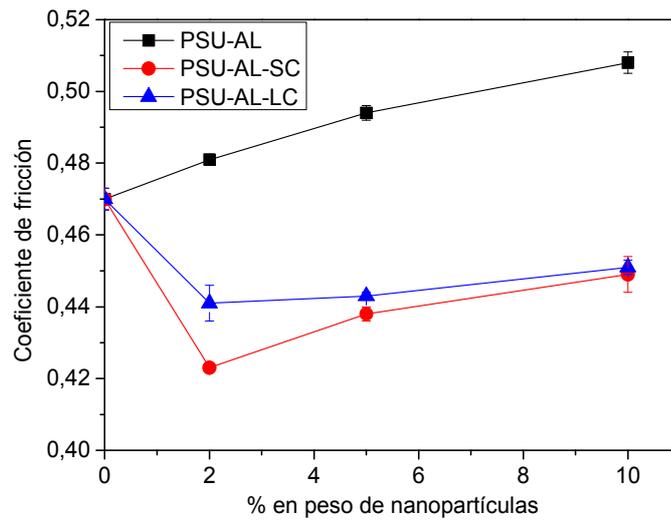


Figura 5. 28 Representación gráfica de los valores del coeficiente de fricción obtenidos para los nanocomposites al 2, 5 y 10% en peso de alúmina, obtenidos por el ensayo de Pin on disk aplicando  $F= 5N$  y velocidad 75 rpm

Se ha obtenido un coeficiente de rozamiento experimental de 0.47 para la polisulfona, valor muy similar al encontrado en bibliografía para este mismo polímero<sup>69</sup> de 0.49. Este valor está reportado para un intervalo de carga entre 25 a 250 N. Manteniéndose constante el valor del coeficiente de rozamiento en ese rango de fuerzas, así que se podría extrapolar este valor a una carga de 5N. Queda patente como la incorporación de las nanopartículas de alúmina tiene un efecto claro sobre este parámetro, viéndose un claro aumento del coeficiente y una mayor pérdida de material cuando éstas no han sido funcionalizadas. Este fenómeno puede deberse a que las nanopartículas de alúmina al no alcanzar una buena interacción con la matriz y ser un material altamente abrasivo está actuando como otro vehículo de desgaste, ya que durante el proceso de abrasión son arrancadas de la matriz quedándose en medio de ambas superficies y por tanto pudiendo intervenir en el proceso de desgaste. Se considera entonces que se está produciendo una abrasión por la presencia de un tercer cuerpo, tal y como se muestra en la siguiente Figura 5. 29 donde se pretende explicar de manera teórica qué puede estar sucediendo durante el ensayo de desgaste en la superficie de los nanocomposites cuyas nanopartículas no han sido funcionalizadas.

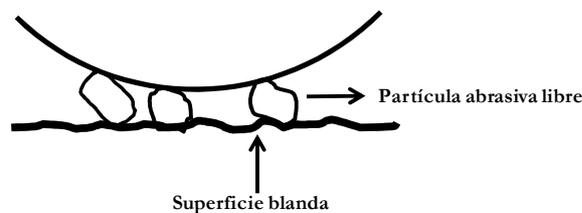


Figura 5. 29 Ilustración de desgaste abrasivo con presencia de partículas abrasivas libres (tercer cuerpo) atrapadas entre los dos cuerpos

Se encuentran diferentes trabajos que confirman un incremento del coeficiente de rozamiento al incorporar nanopartículas de alúmina en matrices tales como Teflón<sup>70,71</sup> o sulfuro de polifenileno<sup>72</sup>. En estos trabajos se enfatiza la importancia del tamaño de las nanopartículas, sugiriendo las bondades de trabajar con partículas nanométricas frente a partículas de tamaño micrométrico, debido a que las nanopartículas tienen una mayor área superficial, que puede ser importante para la unión de la partícula a la matriz de polímero en el material compuesto. La importancia de la presencia de agregados en las propiedades tribológicas de los nanocomposites se explica muy bien en el trabajo reportado por Bhimaraj<sup>73</sup>. En este trabajo se prepararon nanocomposites PET/alúmina, observando una disminución tanto del coeficiente de rozamiento como de la tasa de desgaste en cargas inferiores al 2% en peso de nanopartículas, composiciones en las que no se observaban presencia de agregados por microscopía de SEM. Sin embargo, a partir de cargas superiores donde se comprueba la presencia de agregados, los valores de ambos parámetros se incrementan debido a la presencia de un tercer cuerpo. Resultados similares de incremento por la presencia de agregados muestra Sun<sup>74</sup> empleando las mismas nanopartículas en una matriz de polióxido de metileno (POM). Se muestra la comparación de los resultados obtenidos con el POM y un nanocomposite POM/3% alúmina y el empeoramiento es notorio, ya que el coeficiente de rozamiento sufre un incremento de más de un 100%. Sin embargo, cuando las nanopartículas han sido recubiertas con cadenas de polisulfona, tanto el coeficiente de rozamiento como la tasa de desgaste disminuyen visiblemente. Por lo que se puede pensar que no se está originando el efecto de abrasión por la presencia de partículas libres. Además, a menor tamaño de partícula, menor es el coeficiente de rozamiento<sup>75</sup>, por lo que quizás este sea otro motivo de la disminución de este valor para el caso de los nanocomposites con partículas funcionalizadas. Ya que como está reportado por Malucelli<sup>76</sup> en su estudio sobre la resistencia a la abrasión de diferentes nanocomposites poliméricos, las propiedades tribológicas de los nanocomposites dependen de varios factores como son la cristalinidad, tamaño del relleno y porcentaje de carga. Y tal como se ha mostrado por diferentes técnicas microscópicas, esta modificación deriva en una disminución importante del tamaño de agregado.

La *Figura 5. 30* muestra imágenes de SEM de la superficie de la PSU y nanocompuestos con un contenido de partículas de 5% en peso sin funcionalizar y funcionalizado con cadenas largas de PSU. Se puede observar la presencia de grandes aglomerados en la muestra PSU5-AL (*Figura 5. 30b*). Esto parece promover huellas más grandes en la superficie en comparación con la muestra PSU5-AL-LC (*Figura 5. 30c*), donde no se observó la presencia de agregados similares.

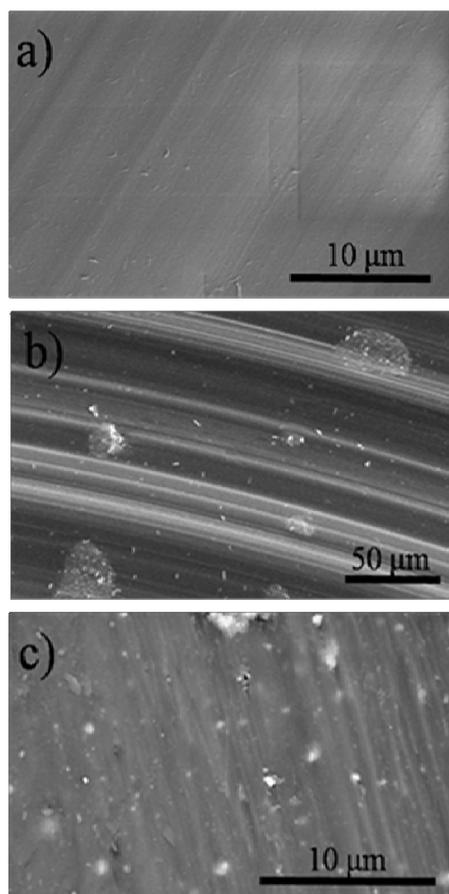


Figura 5. 30 Imágenes de SEM de la superficie de la PSU y nanocomposites; a) PSU, b) PSU5-AL, c) PSU5-AL-LC

Uno de los métodos establecidos para evaluar el desgaste del material es a través de la cantidad de volumen perdido. A partir de la pérdida de masa de la probeta y la densidad del polímero es posible calcular el volumen de material desgastado (VD). Y a partir de este volumen se puede conocer la tasa de desgaste (*TD*) o *wear rate* que se define como el volumen desgastado, *VD*, por unidad de distancia deslizada, *d* (m) y fuerza aplicada, ecuación [5.13]<sup>73,77</sup>.

$$TD = \frac{VD}{d \cdot F} \left[ \frac{mm^3}{m \cdot N} \right] \quad [5.13]$$

En la siguiente *Tabla 5. 9* se muestran los datos calculados para el volumen y la tasa de desgaste a partir de la masa eliminada durante el ensayo. Se observa un aumento de estos valores para los nanocomposites con alúmina no funcionalizada, llegando a incrementos en torno al 10% para las muestras PSU10-AL. La tasa de desgaste está relacionado con la inevitable formación de agregados<sup>78</sup> por lo que se su valor tenderá a aumentar a mayores cargas de nanopartículas.

Sin embargo cuando las nanopartículas son funcionalizadas en todos los casos se produce una disminución de la tasa de desgaste, llegando incluso a disminuciones superiores al 14%.

Tabla 5. 9 Valores de volumen desgastado (VD) y tasa de desgaste (TD) de los nanocomposites obtenidos a partir de la pérdida de masa durante el ensayo de Pin on disk aplicando  $F= 5N$  y velocidad 75 rpm

Nanocomposite	$\rho^*$ (g.cm <sup>-3</sup> )	VD (mm <sup>3</sup> )	TD x10 <sup>4</sup> (mm <sup>3</sup> .m <sup>-1</sup> N <sup>-1</sup> )	$\Delta$ TD (%)
PSU	1.240	1.048	42	-
PSU2-AL	1.257	1.114	44	4.8
PSU5-AL	1.285	1.113	44	4.8
PSU10-AL	1.332	1.149	46	9.5
PSU2-AL-SC	1.257	0.899	36	-14.3
PSU5-AL-SC	1.285	0.980	38	-9.5
PSU10-AL-SC	1.332	0.946	38	-9.5
PSU2-AL-LC	1.257	1.018	40	-4.8
PSU5-AL-LC	1.285	1.012	40	-4.8
PSU10-AL-LC	1.332	0.976	40	-4.8

$$\rho^* = \phi_v \text{Alúmina} \cdot \rho_{\text{Alúmina}} + (1 + \phi_v \text{Alúmina})\rho_{\text{PSU}}$$

A continuación, en la Figura 5. 31 se muestran gráficamente los valores calculados de tasa de desgaste.

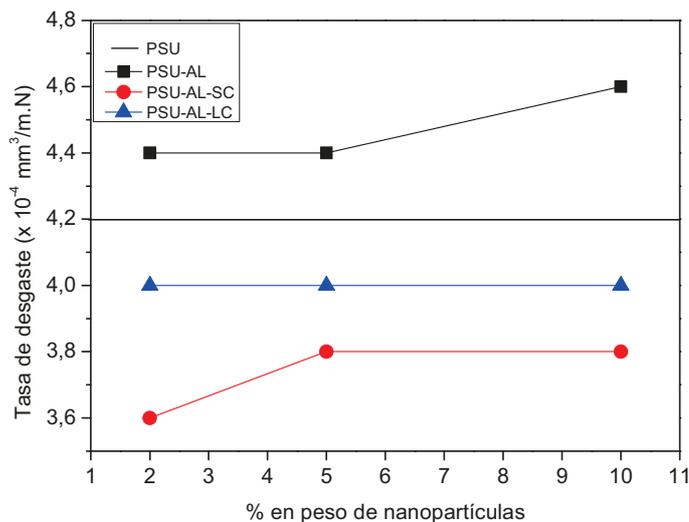


Figura 5. 31 Representación gráfica de los valores de tasa de desgaste obtenidos para los nanocomposites al 2, 5 y 10% en peso de alúmina, la línea continua indica la tasa de desgaste de la polisulfona que será la referencia, obtenidos por el ensayo de Pin on disk aplicando  $F= 5N$  y velocidad 75 rpm

Estos resultados eran los esperados si atendemos al completo trabajo de Dasari<sup>79</sup> en el que incluye numerosos estudios que confirman que la modificación superficial de diferentes nanorrellenos deriva en una mejora de las propiedades tribológicas de los nanocomposites debido fundamentalmente a una disminución del tamaño de los agregados y a una mejor interfase matriz/nanorrelleno<sup>80</sup>. Si comparamos los valores de tasa de desgaste de los nanocomposites con alúmina modificada se observa que es superior la pérdida cuando la alúmina esta modificada con cadenas de PSU de cadena larga (PSUX-AL-LC). Hasta la fecha no se ha encontrado explicación alguna para justificar estos resultados. Podemos aventurar que quizás las cadenas largas injertadas se enmarañan en mayor grado con las cadenas libres de la matriz. Y al desprenderse las nanopartículas, éstas son capaces de arrastrar cadenas de la matriz produciéndose una mayor tasa de desgaste, pero al encontrarse recubiertas con cadenas de PSU no colaboran en el desgaste de la probeta. Sin embargo, en el caso de las nanopartículas recubiertas con cadenas cortas, al ser menor el enmarañamiento físico al desprenderse no arrastra parte de la matriz.

Se confirma por tanto que se ha alcanzado uno de los objetivos establecidos al inicio de este trabajo, que era la mejora de las propiedades de desgaste de la PSU, derivado de la funcionalización de las nanopartículas de alúmina.

Resumiendo, tras realizar el análisis térmico mediante DSC y TGA se concluye que la presencia de las nanopartículas de alúmina en la matriz apenas tiene efecto en la estabilidad térmica del nanocomposite, destacando el adelanto de la temperatura de degradación en el caso de los nanocomposites PSU10-AL, posiblemente por el efecto autocatalizador que pueden mostrar estas nanopartículas por la presencia de grupos OH en su superficie. Efecto que se ve mermado si estas nanopartículas son parcialmente recubiertas por cadenas de polímero. Por otro lado, el hecho de que apenas se vean afectados los valores de Tg de los nanocomposites desarrollados no es un resultado extraño tal y como se ha explicado en el apartado correspondiente. Estamos trabajando con un polímero de altas prestaciones con elevada densidad de enmarañamiento, por lo que es esperable que la presencia de las nanopartículas no sea suficiente como para afectar el movimiento de las cadenas de polímero.

Antes de analizar las propiedades finales de los nanocomposites desarrollados en este trabajo se estudió el efecto derivado de la funcionalización de las nanopartículas en la dispersabilidad de las mismas y el efecto en la interfase matriz/nanorrelleno, mediante diferentes técnicas de microscopía. Sin lugar a dudas, la funcionalización de las nanopartículas con cadenas largas (PSU 16k) o cortas (PSU 2.4k) deriva en una disminución muy acusada del tamaño de agregado. Por tanto, con las densidades de injerto obtenidas, se puede afirmar que hemos sido capaces de disminuir las fuerzas de atracción que muestran las nanopartículas entre sí, solucionando uno de los grandes problemas que deriva del uso de partículas de este tamaño. Además por microscopía de SEM hemos podido comprobar que

la funcionalización favorece una mejor interacción matriz/nanopartícula, posiblemente debido a que las cadenas injertadas son capaces de interactuar con las cadenas libres de la matriz, solucionando el segundo problema que suelen mostrar este tipo de nanocomposites polímero/partícula inorgánica, como consecuencia de poseer diferentes naturalezas.

Se realizaron ensayos de tracción para poder estimar la respuesta mecánica de los nanocomposites preparados. Se comprobó que había una mejora del módulo de elasticidad, siendo superiores los valores en los nanocomposites con partículas funcionalizadas (obteniendo un incremento de hasta el 8% en los nanocomposites PSU10-AL-LC). Obtener un incremento del módulo al aumentar la carga de alúmina o que los valores sean superiores cuando disminuye el tamaño de las partículas está perfectamente explicado por Jordan et al.<sup>81</sup> Según explica este autor, para la mayoría de estos sistemas, la densidad es proporcional al módulo de elasticidad, por lo que la región que rodea directamente a las nanopartículas será una zona de módulo elevado (debido al elevado módulo de la nanopartícula). Sin embargo, alrededor de esta zona el módulo es mucho más bajo, debido a que las cadenas están orientadas hacia las partículas (no se encuentran de forma ordenada). Por este motivo, cuanto mayor sea el tamaño de las partículas, la zona que muestra un módulo menor será de mayor tamaño y en consecuencia disminuye la contribución que ofrece la zona de elevado módulo por la presencia de la partícula. Confirmando una relación entre el incremento del módulo con la disminución del tamaño de partícula para diferentes sistemas de polímero/alúmina. Otra conclusión interesante que se ha podido demostrar con este estudio, es el efecto que tienen las nanopartículas en la ductilidad del material. Ya que la no funcionalización de las partículas ha tenido como efecto una disminución muy acusada de la capacidad de deformación que muestra la PSU. Sin embargo, cuando las nanopartículas han sido funcionalizadas, esta propiedad se mantiene e incluso llega a mostrar un incremento. Estas nanopartículas funcionalizadas ya no actúan como concentradores de tensión, modificando incluso el modo de rotura de la probeta que pasa a ser frágil.

Se aplicaron varios modelos teóricos en función de distintas variables para saber a qué modelo se ajustaban mejor los resultados experimentales del módulo de elasticidad. Llegando finalmente a la conclusión de que el modelo que mejor se ajustaba a nuestro estudio era el de Halpin-Tsai, el cual no tiene en cuenta la interfase matriz/nanorrelleno, por tanto podemos concluir que realmente la funcionalización no tiene gran efecto en el valor de módulo. No obstante la funcionalización de las nanopartículas favorece una importante disminución del tamaño de los aglomerados y una mejoría en la interfase matriz/nanopartículas. Lo que se traduce en una mejora de la ductilidad de los materiales.

Se realizaron también ensayos de nanoindentación, y se confirmó que la relación de módulos reducidos obtenidos mostraba un comportamiento similar a los módulos de elasticidad obtenidos mediante el ensayo de tracción. Siendo los valores superiores para los nanocomposites funcionalizados con cadenas de PSU. Esto indica que muestran el mismo comportamiento a nivel de *bulk* como a nivel nanométrico. Mediante esta técnica se estimó la dureza de los nanocomposites, mostrando todos los materiales valores superiores al valor

de dureza de la PSU. Comparando los valores de dureza de los nanocomposites, se confirmó que son superiores para los PSU-AL, debido a la presencia de grandes aglomerados al incrementar la carga de alúmina sin recubrir, que puede impedir que la punta de diamante penetre en el material de manera correcta. Además la presencia de estos grandes aglomerados mal dispersos provoca una disparidad de valores de dureza que se traduce en un valor de desviación estándar superior, (ver en *Tabla 5. 6* los valores de desviación estándar de PSU2-AL y PSU10-AL). Se estimó la dureza de los materiales mediante Shore D, confirmando el mismo comportamiento.

Uno de los retos en este trabajo era la mejora de las propiedades de desgaste de la PSU. El estudio de esta propiedad mediante Pin on disk, confirmó la gran mejora que deriva de la funcionalización de las nanopartículas. Queda patente como la incorporación de las nanopartículas de alúmina tiene un efecto claro sobre este parámetro, viéndose un claro aumento del coeficiente y una mayor pérdida de material cuando éstas no han sido funcionalizadas. Este fenómeno puede deberse a que las nanopartículas de alúmina al no alcanzar una buena interacción con la matriz y ser un material altamente abrasivo está actuando como otro vehículo de desgaste, ya que durante el proceso de abrasión son arrancadas de la matriz quedándose en medio de ambas superficies y por tanto pudiendo intervenir en el proceso de desgaste. Se considera entonces que se está produciendo una abrasión por tercer cuerpo.

## 5.7 BIBLIOGRAFÍA

1. Ash, B. J., Siegel, R. W. & Schadler, L. S. Glass-transition temperature behavior of alumina/PMMA nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **42**, 4371–4383 (2004).
2. Prolongo, S. G., Jiménez-Suárez, a., Moriche, R. & Ureña, a. Graphene nanoplatelets thickness and lateral size influence on the morphology and behavior of epoxy composites. *Eur. Polym. J.* **53**, 292–301 (2014).
3. Kim, J., Yim, B., Kim, J. & Kim, J. The effects of functionalized graphene nanosheets on the thermal and mechanical properties of epoxy composites for anisotropic conductive adhesives (ACAs). *Microelectron. Reliab.* **52**, 595–602 (2012).
4. Olmos, D., Prolongo, S. G. & González-Benito, J. Thermo-mechanical properties of polysulfone based nanocomposites with well dispersed silica nanoparticles. *Compos. Part B Eng.* **61**, 307–314 (2014).
5. Momeni, S. M. & Pakizeh, M. Preparation, characterization and gas permeation study of PSU/MgO nanocomposite membrane. **30**, 589–597 (2013).
6. Ahn, J., Chung, W. J., Pinnau, I. & Guiver, M. D. Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation. *J. Memb. Sci.* **314**, 123–133 (2008).
7. Anaya, S., Serrano, B. & Herrero, B.  $\gamma$ -alumina modification with long chain carboxylic acid surface nanocrystals for biocompatible polysulfone nanocomposites. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 14460–14468 (2014).
8. Kim, S., Chen, L., Johnson, J. K. & Marand, E. Polysulfone and functionalized carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation: Theory and experiment. *J. Memb. Sci.* **294**, 147–158 (2007).
9. Nayak, L., Rahaman., M., Khastgir, D. & Chaki, T. K. Thermal and electrical properties of carbon nanotubes based polysulfone nanocomposites. *Polym. Bull.* **67**, 1029–1044 (2011).
10. Volkova, T. S. & Beider, E. Y. Preparation of a polysulfone-based polymer-silicate nanocomposite. *Theor. Found. Chem. Eng.* **45**, 717–725 (2011).
11. Wu, S. Chain structure, phase morphology, and toughness relationships in polymers and blends. *Polym. Eng. Sci.* **30**, 753–761 (1990).
12. Ramanathan, T. *et al.* Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 327–331 (2008).
13. Parker, K. *et al.* Molecular probe technique for determining local thermal transitions: The glass transition at Silica/PMMA nanocomposite interfaces. *Polymer (Guildf)*. **51**, 4891–4898 (2010).
14. Bogoslovov, R. B., Roland, C. M., Ellis, a. R., Randall, a. M. & Robertson, C. G. Effect of silica nanoparticles on the local segmental dynamics in polyvinylacetate. *AIP Conf. Proc.* **1027**, 1315–1317 (2008).
15. Sargsyan, A., Tonoyan, A., Davtyan, S. & Schick, C. The amount of immobilized polymer in PMMA SiO<sub>2</sub> nanocomposites determined from calorimetric data. *Eur. Polym. J.* **43**, 3113–3127 (2007).
16. Klonos, P. *et al.* Comparative studies on effects of silica and titania nanoparticles on

- crystallization and complex segmental dynamics in poly(dimethylsiloxane). *Polymer (Guildf)*. **51**, 5490–5499 (2010).
17. Lixon Buquet, C. *et al.* Physical ageing and molecular mobilities of sulfonated polysulfone for proton exchange membranes. *Thermochim. Acta* **509**, 18–23 (2010).
  18. Swier, S. & Van Mele, B. The heat capacity signal from modulated temperature DSC in non-isothermal conditions as a tool to obtain morphological information during reaction-induced phase separation. *Polymer (Guildf)*. **44**, 6789–6806 (2003).
  19. Swier, S. & Van Mele, B. In situ monitoring of reaction-induced phase separation with modulated temperature DSC. *Macromol. Symp.* **198**, 363–375 (2003).
  20. Lisa, G. *et al.* Thermal behaviour of polystyrene, polysulfone and their substituted derivatives. *Polym. Degrad. Stab.* **82**, 73–79 (2003).
  21. Petreus, O., Lisa, G., Avram, E. & Rosu, D. Thermal degradation and pyrolysis study of phosphorus-containing polysulfones. *J. Appl. Polym. Sci.* **120**, 3233–3241 (2011).
  22. Gonzalez-Benito, J. & Pantaleón, R. Structure and thermostability of PMMA in PMMA/silica nanocomposites: effect of high-energy ball milling and the amount of the nanofiller. *Polym. Compos.* **31**, 1585–1592 (2009).
  23. Munter, R. Advanced oxidation processes-current status and prospects. *Proc. Est. Acad. Sci. Chem.* **50**, 59–80 (2001).
  24. Lu, X., Lv, X., Sun, Z. & Zheng, Y. Nanocomposites of poly(L-lactide) and surface-grafted TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Synthesis and characterization. *Eur. Polym. J.* **44**, 2476–2481 (2008).
  25. Hong, R. Y. & Chen, Q. Dispersion of inorganic nanoparticles in polymer matrices: challenges and solutions. *Adv. Polym. Sci.* **267**, 1–38 (2015).
  26. Dukes, D. *et al.* Conformational transitions of spherical polymer brushes: Synthesis, characterization, and theory. *Macromolecules* **43**, 1564–1570 (2010).
  27. Sunday, D., Ilavsky, J. & Green, D. L. A phase diagram for polymer-grafted nanoparticles in homopolymer matrices. *Macromolecules* **45**, 4007–4011 (2012).
  28. Moll, J. F. *et al.* Mechanical reinforcement in polymer melts filled with polymer grafted nanoparticles. *Macromolecules* **44**, 7473–7477 (2011).
  29. Green, D. L. & Mewis, J. Connecting the wetting and rheological behaviors of poly(dimethylsiloxane)- grafted silica spheres in poly(dimethylsiloxane) melts. *Langmuir* **22**, 9546–9553 (2006).
  30. Hore, M. J., Ford, J., Ohno, K., Composto, R. J. & Hammouda, B. Direct measurements of polymer brush conformation using small-angle neutron scattering ( SANS ) from highly-grafted iron oxide nanoparticles in homopolymer melts. *Macromolecules* **46**, 9341–9348 (2013).
  31. Tao, P. *et al.* Bulk transparent epoxy nanocomposites filled with poly(glycidyl methacrylate) brush-grafted TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Polym. (United Kingdom)* **54**, 1639–1646 (2013).
  32. Kim, S., Mangal, R. & Archer, L. Relaxation dynamics of nanoparticle-tethered polymer chains. *Macromolecules* **48**, 6280–6293 (2015).
  33. Boo, W.-J., Liu, J. & Sue, H.-J. Fracture behaviour of nanoplatelet reinforced polymer nanocomposites. *Mater. Sci. Technol.* **22**, 829–834 (2006).

34. Ionita, M., Pandeale, A. M., Crica, L. & Pilan, L. Improving the thermal and mechanical properties of polysulfone by incorporation of graphene oxide. *Compos. Part B Eng.* **59**, 133–139 (2014).
35. Chevigny, C., Jouault, N., Dalmas, F., Boué, F. & Jestin, J. Tuning the mechanical properties in model nanocomposites: Influence of the polymer-filler interfacial interactions. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **49**, 781–791 (2011).
36. Yan, S. *et al.* Surface-grafted silica linked with l-lactic acid oligomer: A novel nanofiller to improve the performance of biodegradable poly(l-lactide). *Polymer (Guildf)*. **48**, 1688–1694 (2007).
37. Williams, J. G. *Fracture mechanism of polymers*. (Market Cross House, Cooper St, Chichester, 1984).
38. Kadam, P., Kute, R. & Mhaske, S. Effect of nano-alumina concentration on the properties of poly(vinyl chloride)/thermoplastic polyester elastomer blend system. *Iran. Polym. J.* **22**, 549–560 (2013).
39. Causin, V., Yang, B.-X., Marega, C., Goh, S. H. & Marigo, A. Structure-property relationship in polyethylene reinforced by polyethylene-grafted multi-walled carbon nanotubes. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 1790–1796 (2008).
40. Kumar, V. *et al.* Fabrication and characterization of ABS nano composite reinforced by nano sized alumina particulates. *Int. J. Plast. Technol.* **13**, 133–149 (2009).
41. Malucelli, G., Palmero, P., Ronchetti, S., Delmastro, A. & Montanaro, L. Effect of various alumina nano-fillers on the thermal and mechanical behaviour of low-density polyethylene-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. *Polym. Int.* **59**, 1084–1089 (2010).
42. Siengchin, S. Processing, structure, and mechanical properties of alumina-nanofilled polystyrene composites. *Mech. Compos. Mater.* **46**, 443–450 (2010).
43. Hsieh, T. H., Kinloch, a J., Masania, K., Taylor, a C. & Sprenger, S. The mechanisms and mechanics of the toughening of epoxy polymers modified with silica nanoparticles. *Polymer (Guildf)*. **51**, 6284–6294 (2010).
44. Johnsen, B. B., Kinloch, a J., Mohammed, R. D., Taylor, a C. & Sprenger, S. Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers. *Polymer (Guildf)*. **48**, 530–541 (2007).
45. Yung, K. C. Modeling Young's modulus of polymer-layered silicate nanocomposites using a modified Halpin--Tsai micromechanical model. *J. Reinf. Plast. Compos.* **25**, 847–861 (2006).
46. Giannakopoulos, G., Masania, K. & Taylor, A. C. Toughening of epoxy using core-shell particles. *J. Mater. Sci.* **46**, 327–338 (2011).
47. Goyal, R. K., Tiwari, a N. & Negi, Y. S. Microhardness of PEEK/ceramic micro- and nanocomposites: Correlation with Halpin-Tsai model. *Mater. Sci. Eng. A* **491**, 230–236 (2008).
48. Hsieh, T. H. *et al.* The toughness of epoxy polymers and fibre composites modified with rubber microparticles and silica nanoparticles. *J. Mater. Sci.* **45**, 1193–1210 (2010).
49. *The Oxide Handbook*. (1983).
50. Zhao, S., Schadler, L. S., Duncan, R., Hillborg, H. & Auletta, T. Mechanisms leading

- to improved mechanical performance in nanoscale alumina filled epoxy. *Compos. Sci. Technol.* **68**, 2965–2975 (2008).
51. Mark, H. F. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. (John Wiley & Sons, Inc, 2013).
  52. Hamerton, I., Howlin, B. J. & Yeung, S. Y. C. Studying structure-property relationships in oligomeric engineering thermoplastics by controlled preparation of low molecular weight polymers. *React. Funct. Polym.* **81**, 22–32 (2014).
  53. Hamerton, I., Heald, C. R. & Howlin, B. J. Molecular modelling of a polyarylethersulfone under bulk conditions. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng* **4**, 151–159 (1996).
  54. Wise, D. L. *Encyclopedic handbook of biomaterials and bioengineering. Part B: Applications*. (Taylor and Francis Group, 1995).
  55. Nielsen, L. E. A generalized equation for the elastic moduli of composite materials. *Monsanto Research corporation* (1970).
  56. Witten, T. a., Rubinstein, M. & Colby, R. H. Reinforcement of rubber by fractal aggregates. *J. Phys. II* **3**, 367–383 (1993).
  57. Kuo, M. C., Tsai, C. M., Huang, J. C. & Chen, M. PEEK composites reinforced by nano-sized SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particulates. *Mater. Chem. Phys.* **90**, 185–195 (2005).
  58. Zamfirova, G., Lorenzo, V., Benavente, R. & Pereña, J. M. On the relationship between modulus of elasticity and microhardness. *J. Appl. Polym. Sci.* **88**, 1794–1798 (2003).
  59. Halpin, J. C. & Kardos, J. . The Halpin-Tsai equations: A review. *Polym. Eng. Sci.* **16**, 344–352 (1976).
  60. Jee, A.-Y. & Lee, M. Comparative analysis on the nanoindentation of polymers using atomic force microscopy. *Polym. Test.* **29**, 95–99 (2010).
  61. Cura, J. *et al.* Propiedades tribológicas y nanomecánicas de polietileno de ultra alto peso molecular de uso médico. *Sam/Conamet 2007* 1535–1540 (2007).
  62. Meza, J. M., Franco, E. E., Farias, M. C. M., Buiochi, F. & Souza, R. M. Using the ultrasound and instrumented indentation techniques to measure the elastic modulus of engineering materials. *Rev. Met.* **44**, 52–65 (2008).
  63. Gao, S. L. & Mäder, E. Characterisation of interphase nanoscale property variations in glass fibre reinforced polypropylene and epoxy resin composites. *Compos. - Part A Appl. Sci. Manuf.* **33**, 559–576 (2002).
  64. Uskokovic, P. S., Tang, C. Y., Tsui, C. P., Ignjatovic, N. & Uskokovic, D. P. Micromechanical properties of a hydroxyapatite/poly-l-lactide biocomposite using nanoindentation and modulus mapping. *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 1559–1564 (2007).
  65. Odegard, G. M., Gates, T. S. & Herring, H. M. Characterization of viscoelastic properties of polymeric materials through nanoindentation. *Exp. Mech.* **45**, 130–136 (2005).
  66. VanLandingham, M. R., Villarrubia, J. S., Guthrie, W. F. & Meyers, G. F. Nanoindentation of polymers: An overview. *Macromol. Symp.* **167**, 15–43 (2001).
  67. Lucas, B. N., Rosenmayer, C. T. & Oliver, W. C. Mechanical characterization of sub-micron polytetrafluoroethylene (PTFE) thin films. *Mater. Res. Soc.* **505**, 97–102 (1998).

68. Tranchida, D., Piccarolo, S., Loos, J. & Alexeev, a. Mechanical characterization of polymers on a nanometer scale through nanoindentation. A study on pile-up and viscoelasticity. *Macromolecules* **40**, 1259–1267 (2007).
69. Duan, Y., Cong, P., Liu, X. & Li, T. Friction and Wear of polyphenylene sulphide (PPS), Polyethersulfone (PES), and Polysulfone (PSU) Under Different Cooling Conditions. *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* **48**, 604–616 (2009).
70. Sawyer, W. G., Freudenberg, K. D., Bhimaraj, P. & Schadler, L. S. A study on the friction and wear behavior of PTFE filled with alumina nanoparticles. *Wear* **254**, 573–580 (2003).
71. Burris, D. L. & Sawyer, W. G. Improved wear resistance in alumina-PTFE nanocomposites with irregular shaped nanoparticles. *Wear* **260**, 915–918 (2006).
72. Schwartz, C. J. & Bahadur, S. Studies on the tribological behavior and transfer film–counterface bond strength for polyphenylene sulfide filled with nanoscale alumina particles. *Wear* **237**, 261–273 (2000).
73. Bhimaraj, P. *et al.* Effect of matrix morphology on the wear and friction behavior of alumina nanoparticle/poly(ethylene) terephthalate composites. *Wear* **258**, 1437–1443 (2005).
74. Sun, L.-H., Yang, Z.-G. & Li, X.-H. Study on the friction and wear behavior of POM/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites. *Wear* **264**, 693–700 (2008).
75. Wang, Q., Xue, Q., Liu, H., Shen, W. & Xu, J. The effect of particle size of nanometer ZrO<sub>2</sub> on the tribological behaviour of PEEK. *Wear* **198**, 216–219 (1996).
76. Malucelli, G. & Marino, F. *Abrasion Resistance of Materials*. (2009).
77. Harsha, A. P. & Tewari, S. Abrasive wear of glass fibre reinforced polysulfone composites. *Indian J. Eng. Mater. Sci.* **9**, 203–208 (2002).
78. Zhang, G., Schlarb, a. K., Tria, S. & Elkedim, O. Tensile and tribological behaviors of PEEK/nano-SiO<sub>2</sub> composites compounded using a ball milling technique. *Compos. Sci. Technol.* **68**, 3073–3080 (2008).
79. Dasari, A., Yu, Z. Z. & Mai, Y. W. Fundamental aspects and recent progress on wear/scratch damage in polymer nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **63**, 31–80 (2009).
80. Omrani, E., Menezes, P. L. & Rohatgi, P. K. State of the art on tribological behavior of polymer matrix composites reinforced with natural fibers in the green materials world. *Eng. Sci. Technol. an Int. J.* **19**, 717–736 (2015).
81. Jordan, J., Jacob, K. I., Tannenbaum, R., Sharaf, M. a. & Jasiuk, I. Experimental trends in polymer nanocomposites - A review. *Mater. Sci. Eng. A* **393**, 1–11 (2005).

---

# Capítulo 6: Nanocomposites preparados por Jet Milling/inyección

---



En este capítulo se presentan los resultados obtenidos con los nanocomposites mezclados por *Jet Milling*. Esta técnica de mezclado se presenta como una posible alternativa a la mezcla en fundido, evitando tener que emplear temperaturas tan elevadas para realizar el mezclado y por tanto evitando la posible degradación de la polisulfona. Los nanocomposites fueron preparados con los mismos porcentajes en peso de alúmina (2, 5 y 10%) que los nanocomposites preparados a partir de la extrusora. Puesto que el objetivo es estudiar si esta técnica es adecuada para preparar nanocomposites no se empleó alúmina funcionalizada.

Para facilitar esta exposición de resultados se muestra a continuación en la *Tabla 6. 1* el nombre que se asigna a cada muestra en función de la carga de nanorrelleno añadida.

*Tabla 6. 1 Descripción e identificación de los nanocomposites a estudio en función del porcentaje de alúmina*

Nanocomposite	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt%
PSU JM	0
PSU2-AL-JM	2
PSU5-AL-JM	5
PSU10-AL-JM	10

## 6.1 PROPIEDADES TÉRMICAS

Como ya se ha indicado en el capítulo anterior, la estabilidad térmica que muestra la polisulfona es excepcional y será deseable que se mantenga tras la preparación de los nuevos materiales a partir de este novedoso método de mezclado.

### 6.1.1. Calorimetría diferencial de barrido, DSC

A continuación, en la *Tabla 6. 2*, se incluyen los valores de transición vítrea (T<sub>g</sub>) y el cambio de la capacidad calorífica ( $\Delta C_p$ ) en la transición vítrea obtenidas por DSC. Los valores de capacidad calorífica han sido estimados a partir de la expresión [6.1].

*Tabla 6. 2 Temperatura de transición vítrea (°C) y variación capacidad calorífica (J/g°C) de los nanocomposites*

Nanocomposite	T <sub>g</sub> (°C)	$\Delta C_p$ (J/g °C)
PSU JM	186	0.270
PSU2-AL-JM	186	0.290
PSU5-AL-JM	186	0.286
PSU10-AL-JM	188	0.340

Se comprueba que el valor de la transición vítrea se mantiene constante para las composiciones más bajas y se incrementa en dos grados para el nanocomposite con mayor carga de alúmina. Como se ha explicado en el capítulo anterior, las variaciones en esta temperatura puede dar indicios de cómo es la dispersión del nanorrefuerzo e incluso la adhesión del mismo en la matriz. Posiblemente a cargas tan elevadas las nanopartículas de alúmina pueden estar influyendo en la dinámica molecular de las cadenas de la matriz, es decir, no permiten un libre movimiento de las mismas.

Un hecho interesante es que tanto la granza preparada mediante la prensa de platos calientes tras el proceso de *Jet Milling* como las probetas finales obtenidas tras el proceso de inyección han adquirido una tonalidad blanquecina, *Figura 6. 2*, pero cabe recordar tal y como explica Burris<sup>1</sup> en su disertación sobre el efecto de las nanopartículas en una matriz de Teflón, que el proceso de *Jet Milling* es la única técnica con suficiente energía para llegar a alterar el comportamiento térmico, el tamaño y la forma del polvo virgen. Una posible explicación a la coloración blanca observada puede estar relacionada con la formación de una segunda fase segregada y dispersa en la polisulfona, cuyo origen podría estar relacionado con la rotura de cadenas. Ya que cuando las cadenas de polímero son sometidas a tensiones de cortadura y fricción tan elevadas puede que las cadenas largas se rompan parcialmente. Para verificar si se forma o no una segunda fase diferente, se disolvió material procesado por *Jet Milling*, se filtró y se prepararon películas.

Se preparó una disolución en dimetilacetamida de PSU JM y otra de PSU2-AL-JM, ambas al 5% en peso. Se escogieron estas composiciones para poder comparar el efecto que podía tener por un lado el empleo del equipo de *Jet Milling* y por otro lado si la presencia de las nanopartículas de alúmina afectaba a la estructura de las cadenas. Se dejaron 12 horas agitando a temperatura ambiente, se filtraron y se introdujeron en una estufa. Para la correcta eliminación del disolvente se siguió el siguiente protocolo, *Figura 6. 1*.

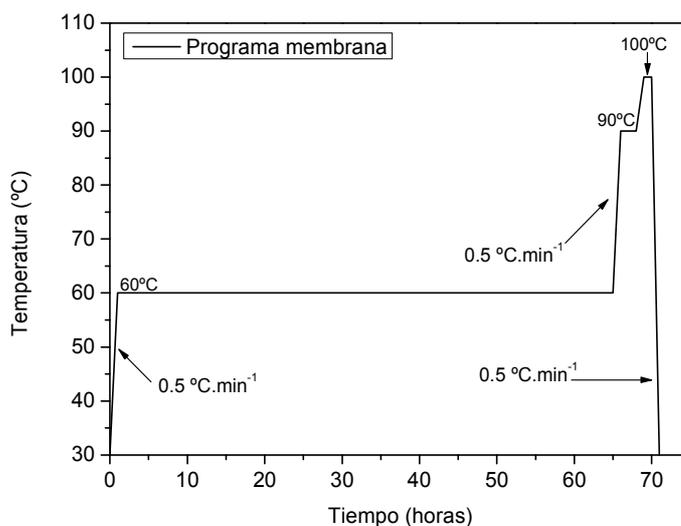


Figura 6. 1 Protocolo para la preparación de filmes de las muestras PSUJM y PSU2-AL-JM

Finalmente tal y como se observa en la siguiente *Figura 6. 2* se obtuvieron películas transparentes, lo que podría confirmar la presencia de una segunda fase por la rotura de las cadenas. Una vez disuelto el material desaparece esta fase y se recupera la transparencia.

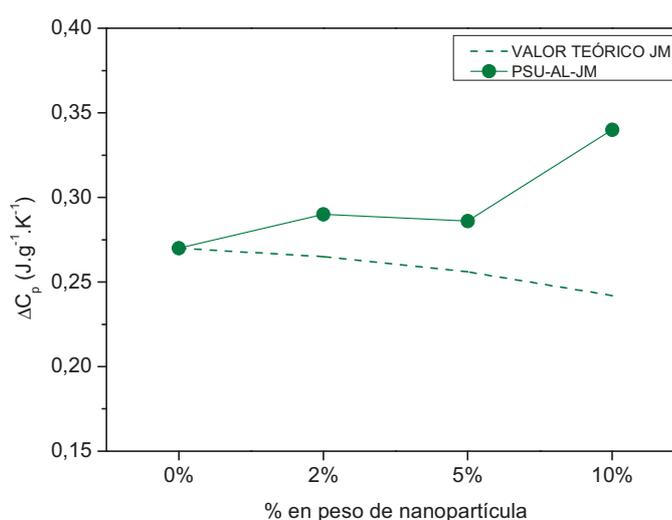


*Figura 6. 2 a) Películas transparentes preparadas a partir de las muestras PSU JM y PSU2-AL-JM, b) probetas de PSU JM tras el proceso de inyección*

A continuación se muestran los resultados de capacidad calorífica de la PSU JM y los nanocomposites preparados, *Figura 6. 3*, calculados a partir de la siguiente expresión<sup>2</sup>.

$$\Delta C_p(\phi) = \Delta C_p(0)[(1 - \phi)\rho_M]/[\phi\rho_{NP} + (1 - \phi)\rho_M] \quad [6.1]$$

Donde  $\phi$  es la fracción volumétrica de la alúmina,  $\rho_M$  y  $\rho_{NP}$  son respectivamente la densidad de la matriz y de la alúmina. Es sabido que la variación de este parámetro al introducir nanorrefuerzos suele estar asociada a la presencia de una fracción de cadenas poliméricas de movilidad restringida alrededor de los nanorrefuerzos<sup>3,4</sup>.

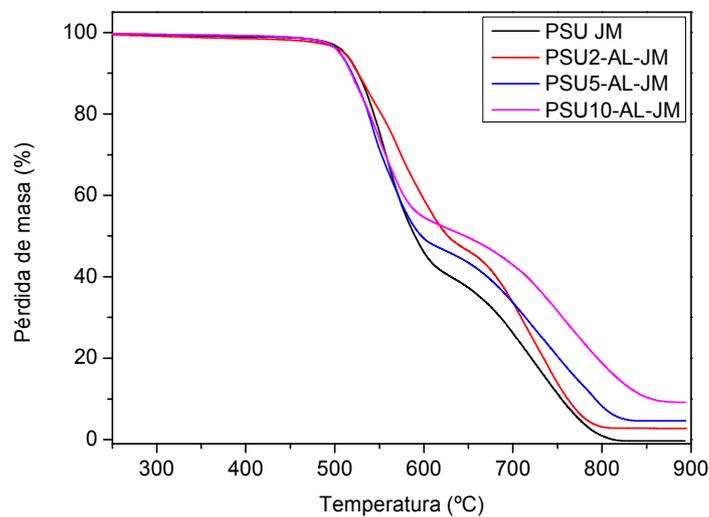


*Figura 6. 3 Variación de la capacidad calorífica ( $\Delta C_p$ ) de la polisulfona y nanocomposites. La línea punteada representa el valor teórico de la  $\Delta C_p$  para la matriz calculada según la ecuación [6.1]*

Se comprueba que los valores de  $\Delta C_p$  presentan cierta dispersión, y lo único constatable es una tendencia a incrementar con el contenido de nanopartículas, debido probablemente a la interrupción de red que provoca la presencia de la alúmina, mostrando en cualquier caso que las nanopartículas afectan a la estructura de la red polimérica. No obstante, como ya se ha comentado en el capítulo cinco, el valor de  $\Delta C_p$  es un dato que no siempre se incluye en la literatura cuando son presentados los valores de la  $T_g$  de los nanocomposites, debido a los valores poco fiables y su poca sensibilidad a cambios en la configuración de la red.

### 6.1.2. Termogravimetría, TGA

Se estudió la estabilidad térmica de la PSU y los nanocomposites mediante TGA en atmósfera de aire, *Figura 6. 4*.



*Figura 6. 4 Estudio de la estabilidad térmica de la polisulfona y nanocomposites mezclados por Jet Milling en atmósfera de aire, TGA*

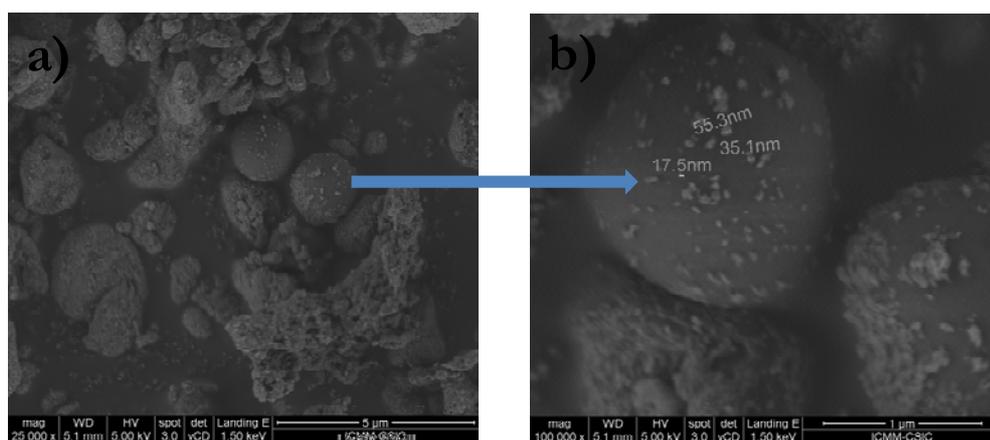
Se demuestra que tanto la PSU como los nanocomposites mantienen sus muy buenas propiedades térmicas, iniciándose la degradación por encima de los 450 °C. En conclusión, se confirma que esta nueva técnica de mezclado no afecta de ninguna manera a las excelentes propiedades térmicas de la polisulfona, incluso favorece un ligero incremento de los valores de  $T_g$ , a pesar de que posiblemente se esté produciendo una rotura parcial de las cadenas. Por tanto, este nuevo método puede ser efectivamente una técnica muy adecuada cuando se trabaja con polímeros de altas prestaciones, los cuales necesitan temperaturas muy elevadas para poder realizar mezclados en estado fundido.

## 6.2 MORFOLOGÍA DE LOS NANOCOMPOSITES

A continuación se muestra cómo es la dispersión de las nanopartículas en la matriz en las diferentes etapas del proceso de preparación de los nanocomposites. Es decir, se muestran imágenes de microscopía del polvo obtenido tras el proceso de mezcla mediante la técnica de *Jet Milling* y de la superficie de las probetas una vez realizada la inyección de este material.

### a) Estado de dispersión tras el proceso de mezclado por *Jet Milling* de las nanopartículas y matriz en estado polvo mediante microscopía de FESEM

En este apartado se muestran imágenes obtenidas por FESEM del producto de mezcla (alúmina/PSU) tras ser introducido en la cámara de *Jet Milling*. Se incluyen sólo las imágenes para la composición al 10% de nanopartículas, donde se observa con mayor claridad la óptima dispersión de la alúmina tras el proceso, *Figura 6. 5* y *Figura 6. 6*.



*Figura 6. 5* Imágenes de FESEM de PSU10-AL-JM, a) 5 micras, b) 1 micra

La *Figura 6. 5a* muestra la presencia de pequeños aglomerados de alúmina dispersos en la PSU. En la *Figura 6. 5b* se observa la presencia de nanopartículas de alúmina decorando la superficie de las partículas de PSU. Imágenes similares han sido reportadas en la preparación de una mezcla PTFE/alúmina mediante la técnica de *Jet Milling*<sup>1</sup>. Sabemos que las nanopartículas de alúmina originalmente se encuentran formando aglomerados ( $\phi > 50 \mu\text{m}$ ), así que observar partículas de tamaño nanométrico nos indica que esta técnica es capaz de desagregar la alúmina.

En la siguiente *Figura 6. 6* se muestran dos imágenes generales de la mezcla PSU10-AL-JM donde se confirma una dispersión totalmente homogénea, ya que encontramos presencia de alúmina en toda la superficie de polímero.

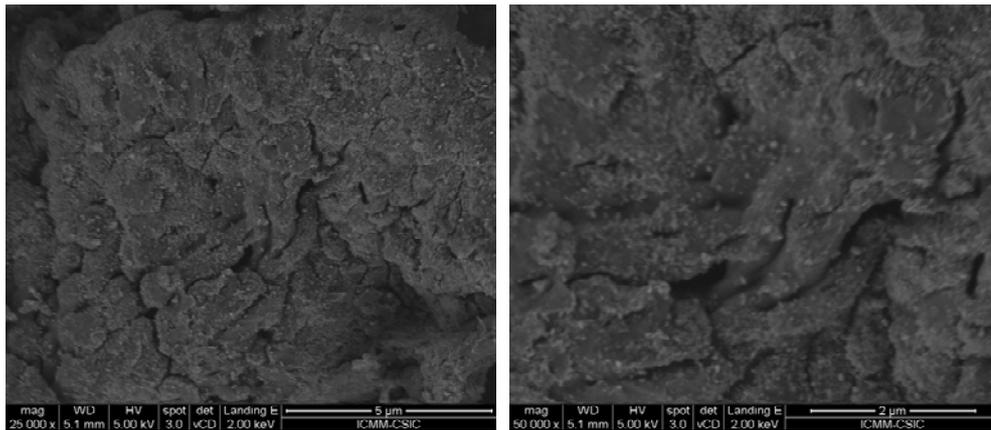


Figura 6. 6 Imágenes de FESEM de PSU10-AL-JM, a) 5 micras, b) 2 micras

Estas imágenes sugieren la posibilidad de incrementar la carga de nanorrelleno en la matriz por encima del 10% en peso pudiendo seguramente contrarrestar la ruptura parcial que sufren las cadenas de polisulfona.

Por tanto, con estas imágenes se confirma que la técnica de *Jet Milling* es capaz de formar dispersiones muy homogéneas, rompiendo los agregados de alúmina. Pero es fundamental asegurar que tras el siguiente proceso (inyección), las dispersiones siguen siendo homogéneas y que las partículas no han vuelto a reagruparse. Así que las probetas finalmente obtenidas fueron analizadas por microscopía de FESEM y microscopía LSCM.

#### b) Estado de dispersión de los nanocomposites inyectados mediante microscopía de FESEM y LSCM

A continuación, en la *Figura 6. 7*, se muestran las imágenes de FESEM de la superficie fracturada criogénicamente de los nanocomposites con 2% (izquierda) y 10% (derecha) de carga de alúmina.

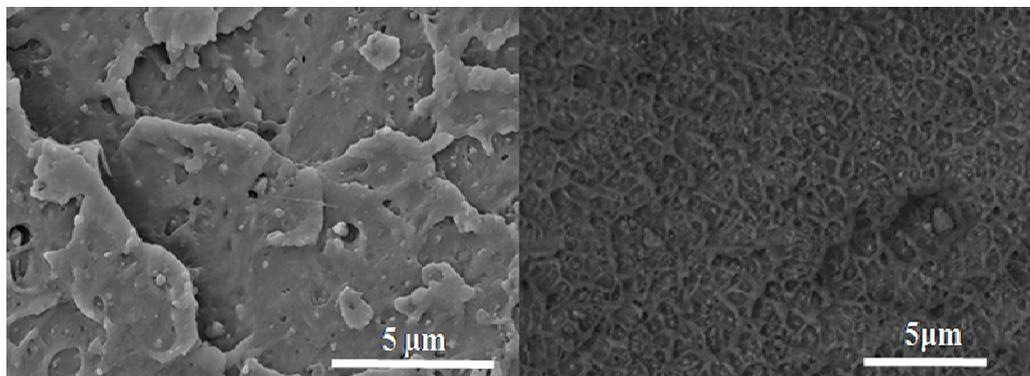
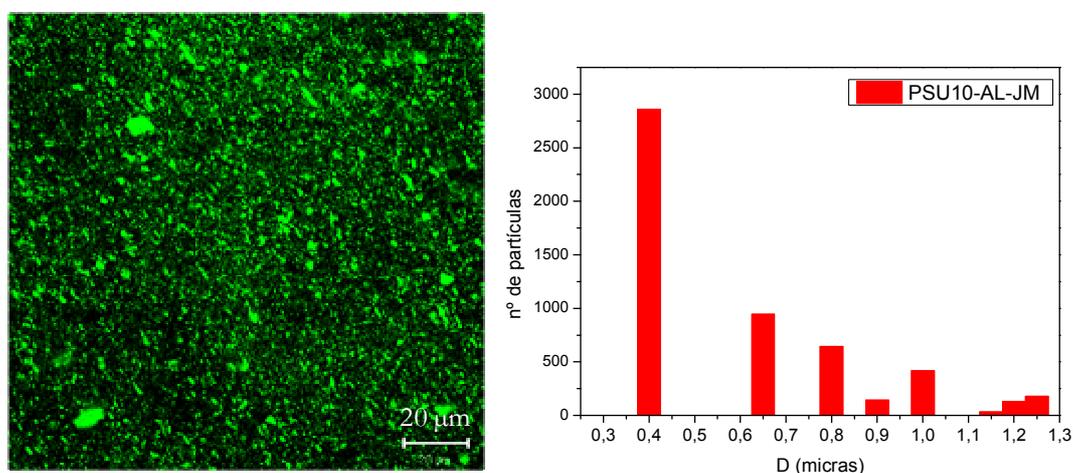


Figura 6. 7 Imagen de FESEM de la superficie de fractura, *izq.*) PSU2-AL-JM y *dcha.*) PSU10-AL-JM

Ambas superficies confirman la obtención de una dispersión homogénea. Además es posible observar aglomerados de partículas de pequeños nanómetros (partículas primarias). La presencia de numerosas cavidades con bordes salientes manifiesta una deformación plástica alrededor de estas cavidades, además la densidad de estas cavidades se incrementa al aumentar la carga de alúmina. Generalmente en los polímeros vítreos se observa una fractura frágil, sin embargo, la fractura dúctil que se observa indica la influencia de las partículas embebidas en la matriz. Por tanto, la microestructura observada sugiere que la fractura de la superficie es el resultado de la formación y coalescencia de las cavidades alrededor de las nanopartículas.

Se analizó por microscopía LSCM la misma composición (PSU10-AL-JM), estimándose una distribución de tamaños con ayuda del *software ImageJ*, *Figura 6. 8*.



*Figura 6. 8 Imagen de confocal de la PSU10-AL-JM y distribución de tamaños de agregados*

Se ha comprobado que más de un 80% de las partículas tienen tamaño inferior a 1 micra, estimando un tamaño promedio de  $1.0 \pm 0.8$  micras, por lo que se confirma que esta técnica es capaz de eliminar la presencia de grandes aglomerados si comparamos con las micrografías presentadas en el capítulo anterior para los nanocomposites con partículas no funcionalizadas. Además, se ratifica la similitud tanto de los tamaños observados como de su distribución de los mismos si los comparamos con los nanocomposites con partículas funcionalizadas. La obtención de dispersiones tan homogéneas, pueden explicar el motivo por el que las propiedades térmicas se mantienen constantes e incluso mejoran a pesar de sospechar que se está produciendo una rotura parcial de las cadenas largas de PSU.

Será interesante comprobar si esta rotura afectará en la respuesta mecánicas de estos nuevos materiales, o si estas dispersiones también serán capaces de mejorar las propiedades mecánicas de la PSU y los nanocomposites.

### 6.3 PROPIEDADES MECÁNICAS (Tracción)

El ensayo de tracción confirma que la PSU muestra un módulo y límite de elasticidad de 1570 MPa y 60 MPa respectivamente. Y su capacidad de deformación alcanza un valor del 25%, *Tabla 6. 3*. Comparando con los valores obtenidos para la PSU extruída, se demuestra que el módulo casi no sufre modificación y que el límite de elasticidad sufre cierta disminución. Sin embargo observamos un ligero incremento de la ductilidad del material. Esto puede deberse a que al no emplear temperaturas tan elevadas durante el proceso de mezclado, el material no se degrada y por ello se mantienen sus óptimos valores de ductilidad.

*Tabla 6. 3 Valores de módulo de elasticidad (E), límite de elasticidad ( $\sigma$ ) y deformación a rotura ( $\epsilon$ ) de la polisulfona y nanocomposites obtenidos del ensayo de tracción*

Nanocomposite	Módulo de elasticidad		Límite de elasticidad		Deformación a rotura	
	E (MPa)	$\Delta E$ (%)	$\sigma$ (MPa)	$\Delta\sigma$ (%)	$\epsilon$ (%)	$\Delta\epsilon$ (%)
PSU JM	1570 $\pm$ 4	-	60 $\pm$ 2	-	25 $\pm$ 4	-
PSU2-AL-JM	1672 $\pm$ 12	+6.5	67 $\pm$ 1	+11.6	19 $\pm$ 1	-24
PSU5-AL-JM	1695 $\pm$ 9	+7.9	75 $\pm$ 0	+25.0	29 $\pm$ 8	+16
PSU10-AL-JM	1751 $\pm$ 15	+11.5	77 $\pm$ 1	+28.3	28 $\pm$ 1	+12

No obstante para el 2% de carga mediante esta técnica el módulo de elasticidad se incrementa más de un 6%, siendo su valor casi un 11% superior al módulo PSU2-AL, que corresponde al nanocomposite extruído cuyas partículas no han sido funcionalizadas. Siendo muy similar a los módulos de PSU2-AL-SC/LC. Comparando los valores de módulo para cargas superiores, se confirma que éstos son nuevamente muy similares a los valores de los nanocomposites con partículas funcionalizadas. Por tanto se concluye que se obtienen los mismo módulos de elasticidad por ambas vías; funcionalizando las nanopartículas o empleando esta nueva técnica de mezclado.

En relación con el límite de elasticidad, se parte de un valor menor para la PSU preparada por esta técnica, pero según se incrementa la carga de nanopartícula, este valor se va igualando a los valores obtenidos para los nanocomposites con el mismo porcentaje en peso y mezclados por extrusión.

Respecto a la ductilidad de todos los nanocomposites se confirma que los valores de ductilidad son superiores respecto a los valores observados para los materiales extruídos, y se confirma que independientemente del proceso de mezclado seguido, la capacidad de

deformación de los nanocomposites disminuye cuando se incorpora una carga de 2% en peso de nanorrelleno. Obteniendo un incremento por encima del valor de la PSU pura para los nanocomposites con partículas funcionalizadas y los nanocomposites preparados mediante *Jet Milling*, para cargas superiores al 2% en peso. Esto puede considerarse un resultado notable debido a la capacidad de fragilización asociado a los nanorrellenos.

Comparando los nanocomposites con partículas sin funcionalizar (PSU-AL y PSU-AL-JM) se observa que el proceso de mezclado es primordial para la ductilidad del material. Ya que vemos que los nanocomposites mezclados por extrusión llegan a perder esta propiedad (PSU10-AL pierde hasta un 65% de capacidad de deformación). Sin embargo, los nanocomposites mezclados por la técnica de *Jet Milling* mantienen su ductilidad y llega a incrementar hasta un 16%. Esta disminución observada ya ha sido explicada en el capítulo correspondiente (capítulo 5), en el que se justificaba que era debido a la presencia de grandes agregados que podían impedir el movimiento de las cadenas de polímero durante el ensayo de tracción<sup>5</sup>, llegando a fracturarse prematuramente las probetas. Agravándose este fenómeno al incrementar la carga. Sin embargo, estos nuevos nanocomposites muestran dispersiones más parecidas a la de los nanocomposites con partículas funcionalizadas, por ello, éstos mantienen su capacidad de deformación.

Por tanto, a pesar de partir de valores ligeramente inferiores de módulo y límite de elasticidad, éstos se recuperan rápidamente al añadir la alúmina, alcanzando los mismos resultados derivados de la funcionalización de las nanopartículas. Tanto la funcionalización como la técnica de *Jet Milling* generan una disminución acusada del tamaño de agregado, y este será el motivo de la similitud de resultados. Por lo que definitivamente se puede concluir que el tamaño del nanorrefuerzo es determinante en la respuesta mecánica de los materiales, y que la presencia de agregados puede derivar en una disminución del módulo de elasticidad y de la ductilidad.<sup>6,7</sup>

#### Cálculo teórico del módulo de elasticidad

Al igual que con los nanocomposites extruidos se han aplicados los mismos modelos para comprobar a cuál de ellos se ajustan mejor nuestros valores experimentales. Por tanto, se emplearon nuevamente las ecuaciones de Halpin-Tsai y las de Nielsen suponiendo el caso de un empaquetamiento aleatorio compacto aglomerado ( $V_{max}=0.370$ ) y los dos casos extremos de: buena adhesión ( $k_E=2.205$ ) si no hay deslizamiento y mala adhesión ( $k_E=0.881$ ), en el caso de que exista el fenómeno de deslizamiento de las nanopartículas, *Figura 6. 9*.

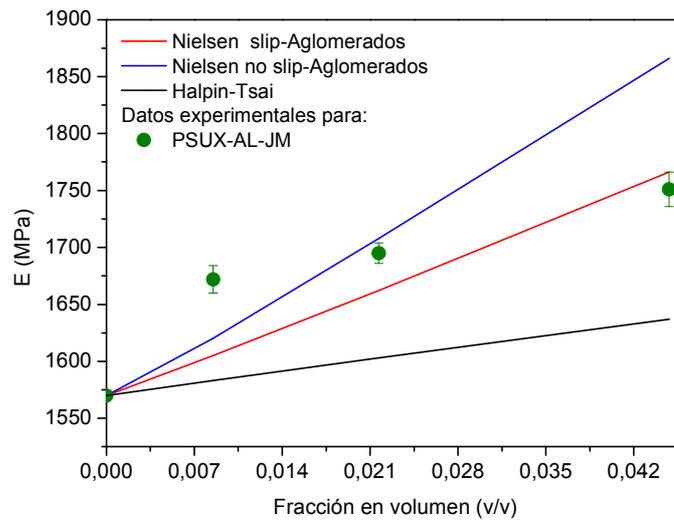


Figura 6. 9 Comparación de valores experimentales de módulo de Young de nanocomposites frente a valores teóricos obtenidos por diferentes modelos (Halpin-Tsai y Lewis-Nielsen)

El módulo obtenido para PSU2-AL-JM no se ajusta a ningún modelo aplicado en este trabajo, obteniendo valores muy superiores a los calculados teóricamente. Sin embargo para los nanocomposites PSU5-AL-JM es posible ajustarlo al caso de presencia de aglomerados pero no fenómeno de deslizamiento. Por último, el nanocomposite con mayor porcentaje en peso de nanopartículas, PSU10-AL-JM está próximo a los valores obtenidos suponiendo fenómeno de deslizamiento. Al contrario que en el caso de los nanocomposites extruidos, estos materiales no muestran valores experimentales similares a los valores teóricos calculados en el caso de aplicar el modelo de Halpin-Tsai. Modelo que no tiene en cuenta cómo es la interfase matriz/nanopartícula. Por tanto, ahora sí hay efecto de las nanopartículas en el *bulk*, ajustándose mejor estos valores al modelo de Nielsen, el cual sí tiene en cuenta la interfase.

## 6.4 DUREZA SHORE

Los nanocomposites preparados mediante *Jet Milling* muestran unos valores de dureza Shore D superiores a los nanocomposites preparados por microextrusora, esto puede deberse a la mejor dispersión conseguida por esta técnica lo que favorece un incremento de la respuesta del material a estos ensayos, *Figura 6. 10*.

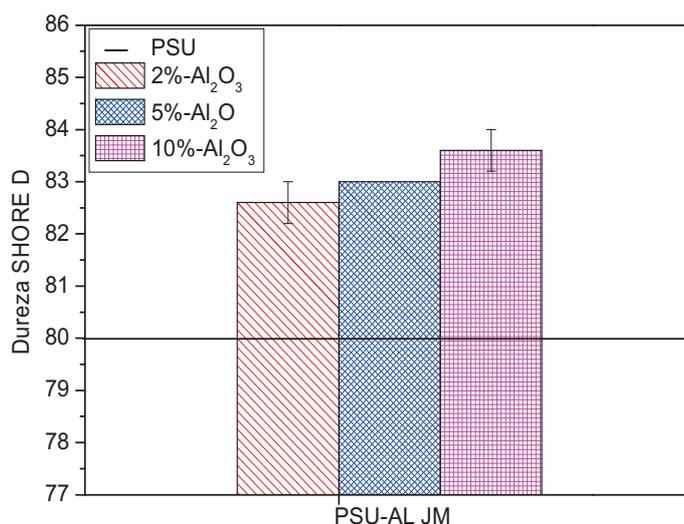


Figura 6. 10 Representación gráfica de los valores de dureza Shore obtenidos para los nanocomposites al 2, 5 y 10% en peso de alúmina, la línea continua indica el valor obtenido para la polisulfona que será la referencia, obtenidos por el ensayo de Dureza Shore D

Se ha obtenido un valor experimental de dureza para la PSU de 80 D, valor estipulado para este polímero según la norma ASTM D 2240. Se confirma un incremento de hasta un 4.5% de valor de dureza Shore para los nanocomposites al 10% en peso de nanopartículas. El hecho de haber obtenido valores ligeramente superiores frente a los nanocomposites preparados por extrusión puede deberse a la mejor dispersión conseguida por esta técnica lo que favorece un incremento de la respuesta del material en este tipo de ensayos.

En resumen, lo que aquí se muestra es un posible nuevo método de mezclado, que podría facilitar el proceso de preparación de nanocomposites de polímeros de altas prestaciones. El análisis térmico de los nanocomposites realizado mediante DSC y TGA, confirma que se mantienen sus excelentes propiedades, incrementándose ligeramente los valores de Tg.

El análisis mecánico se realizó mediante ensayos de tracción y si bien es cierto que se produce una ligera disminución tanto del módulo como del límite de elasticidad para la PSU, estos valores se recuperan rápidamente al añadir cargas bajas de nanopartículas. Obteniendo finalmente valores similares a los obtenidos con los nanocomposites con partículas funcionalizadas. Por otro lado se observa como la ductilidad que muestran los nanocomposites es superior en comparación con la ductilidad de los materiales extruidos. Esta similitud de valores obtenidos indica la importancia de la disminución de los tamaños de agregado, ya que se ha demostrado que esta técnica permite obtener dispersiones muy homogéneas y con agregados muy pequeños. La obtención incluso de valores superiores de ductilidad, hace pensar que quizás al emplear una técnica de mezclado en el que no es necesario fundir el material, se evita una posible degradación de la matriz y por ello se obtienen valores superiores.

Además, la respuesta mecánica y la superficie de fractura de los nanocomposites muestran una mejora de la capacidad de deformación de la matriz de PSU a pesar del efecto de fragilización que se puede encontrar con frecuencia al añadir nanorrellenos.

En conclusión, podemos confirmar que esta técnica puede ser una alternativa muy interesante al proceso de mezclado en fusión. Ciertamente que al ser un proceso agresivo es posible que se pueda producir una rotura parcial de las cadenas de polímero, lo que deriva en una pequeña disminución de los diferentes parámetros mecánicos. Pero este hecho puede compensarse por las excelentes dispersiones que se pueden obtener. Además, se sospecha que mediante esta técnica de mezclado se puede incrementar el porcentaje de nanorrelleno añadido a la matriz, y al evitar tener que realizar el mezclado en un estado fundido, no se observa degradación de la PSU.

## 6.5 BIBLIOGRAFÍA

1. Burris, D. L. & Sawyer, W. G. *Effects of nanoparticles on the wear resistance of polytetrafluoroethylene. Mechanical and Aerospace Engineering* (University of Florida, 2007).
2. Bogoslovov, R. B., Roland, C. M., Ellis, a. R., Randall, a. M. & Robertson, C. G. Effect of silica nanoparticles on the local segmental dynamics in polyvinylacetate. *AIP Conf. Proc.* **1027**, 1315–1317 (2008).
3. Sargsyan, A., Tonoyan, A., Davtyan, S. & Schick, C. The amount of immobilized polymer in PMMA SiO<sub>2</sub> nanocomposites determined from calorimetric data. *Eur. Polym. J.* **43**, 3113–3127 (2007).
4. Klonos, P. *et al.* Comparative studies on effects of silica and titania nanoparticles on crystallization and complex segmental dynamics in poly(dimethylsiloxane). *Polymer (Guildf)*. **51**, 5490–5499 (2010).
5. Kadam, P., Kute, R. & Mhaske, S. Effect of nano-alumina concentration on the properties of poly(vinyl chloride)/thermoplastic polyester elastomer blend system. *Iran. Polym. J.* **22**, 549–560 (2013).
6. Akbari Shandiz, S., Moradi, M. A., Babaluo, A. A. & Jalili, A. H. A comparative experimental and molecular simulation study on the mechanical and morphological behaviors of adamantane-based polypropylene composites. *Comput. Mater. Sci.* **109**, 341–349 (2015).
7. Pati, A. *et al.* Flexural properties of multi-wall carbon nanotube / polypropylene composites: Experimental investigation and nonlocal modeling. *Compos. Struct.* **131**, 282–289 (2015).



---

Conclusiones

---



---

En este trabajo se han preparado nanocomposites de matriz de polisulfona con nanopartículas de alúmina (2, 5 y 10% en peso), desarrollando con éxito una nueva vía de funcionalización de nanopartículas de  $\gamma$ -alúmina con cadenas de PSU, mediante el proceso de *Grafting to*.

Las principales conclusiones de esta investigación son las siguientes:

### **Conclusiones extraídas de la funcionalización de las nanopartículas de alúmina**

#### *Proceso de injerto de las cadenas de PSU sobre la superficie de las nanopartículas mediante la vía MDI*

- La funcionalización de la superficie de las nanopartículas de alúmina con grupos isocianato ha facilitado una óptima dispersión por la adecuada densidad de injerto obtenida (1.97 moléculas de silano por  $\text{nm}^2$ ).
- El proceso de injerto se realizó sin necesidad de modificar el extremo de la cadena a injertar, obteniendo una densidad insuficiente (0.0063 cadenas de PSU 16k por  $\text{nm}^2$ ) para obtener un estado de dispersión adecuado, mostrándose las nanopartículas nuevamente agregadas, siendo por tanto descartada esta vía por ofrecer bajo rendimiento.

#### *Proceso de injerto de las cadenas de PSU sobre la superficie de las nanopartículas mediante la vía VTMS*

- La modificación de las nanopartículas con grupos vinil no ha derivado en una adecuada dispersión por no ser suficientemente elevada la densidad de injerto (0.69 moléculas de silano por  $\text{nm}^2$ ).
- El proceso de injerto de cadenas de PSU a través de la reacción entre el extremo azidado de la cadena y los grupos vinil de la superficie de las nanopartículas ha permitido densidades de 0.069 y 0.015 cadenas por  $\text{nm}^2$  de PSU 2.4k y PSU 16k, respectivamente. Valores dentro del rango que se estipula para el proceso de injerto denominado *grafting to*. Con estas densidades se ha conseguido una correcta dispersión de las nanopartículas, obteniendo incluso suspensiones estables en el tiempo.

## Conclusiones extraídas de la fabricación y caracterización de los nanocomposites desarrollados

### *Nanocomposites preparados por extrusión e inyección*

Fueron preparados nanocomposites con cargas de 2, 5 y 10% en peso de nanopartículas funcionalizadas y de partida en una matriz de PSU, mediante los procesos de mezclado por extrusión y posterior inyección. Del análisis de los resultados obtenidos en la caracterización de los nanocomposites preparados pueden destacarse las siguientes conclusiones:

- La presencia de nanopartículas de alúmina en la matriz de PSU no afecta a las excelentes propiedades térmicas inherentes a este polímero. Debido a que es un polímero de altas prestaciones con elevada densidad de enmarañamiento, la incorporación de nanorrelleno no llega a afectar la dinámica molecular de este polímero, manteniéndose constante los valores de transición vítrea.
- La funcionalización de las nanopartículas con cadenas de PSU ha tenido como consecuencia una importante disminución del tamaño de agregado y una mejora de la interfase matriz/nanopartícula por la formación de enmarañamientos físicos entre las cadenas injertadas y las cadenas libres de la matriz.
- Las nuevas interacciones físicas que se generan permiten mantener e incluso mejorar la capacidad de deformación del nuevo material durante los ensayos mecánicos, sin embargo, no son capaces de influir excesivamente en el comportamiento del módulo y límite de elasticidad del *bulk*.
- Se ha podido constatar una interesante mejoría en la resistencia al desgaste que muestran los nanocomposites cuyas nanopartículas han sido funcionalizadas con cadenas de PSU, como consecuencia de la disminución del tamaño de los agregados y de la mejora en la adhesividad de las nanopartículas.

### *Nanocomposites preparados por la técnica de Jet Milling e inyección*

Se prepararon nanocomposites con cargas de 2, 5 y 10% en peso de nanopartículas sin funcionalizar en una matriz de PSU, mediante el proceso de mezcla de *Jet Milling* seguido de la técnica de inyección. Se establecieron las siguientes conclusiones:

- La estabilidad térmica no se ve mermada por el empleo de esta nueva técnica de mezclado, y la introducción de nanopartículas de alúmina no provoca grandes cambios en la temperatura de transición vítrea. La introducción de alúmina contribuye globalmente a aumentar la temperatura de transición vítrea en hasta 2 °C para cantidades de alúmina del 10% en peso, debido a que mediante esta técnica de

mezclado se obtiene un estado de dispersión tan óptimo, que la presencia de nanopartículas a cargas tan elevadas puede estar influyendo levemente en la dinámica molecular de las cadenas de la matriz.

- Se confirma un ligero empeoramiento del límite de elasticidad de la PSU. Se sospecha que la agresividad de las condiciones empleadas en esta técnica de mezclado ha podido derivar en una parcial fractura de las cadenas más largas de PSU. Sin embargo, de ser cierta esta afirmación, el porcentaje de cadenas fracturadas será bajo puesto que no se ve el efecto de la escisión de cadena en la estabilidad térmica de los materiales. El estado de dispersión y disminución del tamaño de partícula permite un incremento importante en la respuesta de los materiales, mostrándose una excelente capacidad de deformación e igualándose los módulos de elasticidad a los valores medidos para los nanocomposites con partículas funcionalizadas.
- En resumen, *a priori* este nuevo método de mezclado es muy prometedor y puede ser efectivamente una técnica muy adecuada al trabajar con polímeros de altas prestaciones, los cuales necesitan temperaturas muy elevadas para poder realizar mezclados en estado fundido.

