

Desarrollo de materiales poliméricos nanocompuestos para aplicaciones eléctricas y electrónicas

Fecha de recepción: 11/10/06

Fecha de aceptación: 20/11/06

Bruno Chinè¹

Se reportan algunos resultados y procedimientos experimentales de laboratorio obtenidos en el marco de investigaciones desarrolladas para la obtención de nuevos materiales compuestos nanoestructurados.

Palabras claves

Nanotecnologías, materiales nanocompuestos, síntesis de materiales, materiales para uso eléctrico y electrónico.

Key words

Nanotechnology, nanocomposites, synthesis of materials, materials for electrical and electronical applications.

Resumen

Se reportan algunos resultados y procedimientos experimentales de laboratorio obtenidos en el marco de investigaciones desarrolladas para la obtención de nuevos materiales compuestos nanoestructurados. Estos nuevos materiales, formados por una fase orgánica el polímero y una fase inorgánica el silicato, están siendo fuertemente investigados en la actualidad pues se espera que puedan brindar, entre otras, mejores propiedades de aislamiento eléctrico y de retardo a la flama en aplicaciones eléctricas y

electrónicas. El trabajo experimental de laboratorio ha sido desarrollado a partir de dos familias de polímeros, los termoplásticos y los termoestables y de las arcillas que proporcionan los silicatos de tipo lamelar. Se cuenta ya con algunos resultados preliminares, como son la obtención de películas delgadas de estos materiales nanocompuestos, su completa caracterización mediante difracción de rayos X, microscopía de barrido y análisis termogravimétrico, que hacen bien esperar para futuras actividades de investigación.

Abstract

In this work we report some results and experimental methods obtained in the frame of a research carried out to obtain new nanostructured composites materials. At the moment, there are strong research activities for these new materials, which are constituted by an organic phase-the polymer and an inorganic phase-the silicate. It is expected that these new materials could give electric good insulating and flame retardant properties in electric and

1. Escuela de Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Apartado 159-7050, Cartago, Costa Rica. Correo electrónico: bchine@itcr.ac.cr

electronic applications. The experimental work has been developed starting with two kinds of polymers, the thermoplastic and the thermostable and with clays which bring the layered silicates. There are already important preliminary results, as the production of thin nanocomposites, its complete characterization through X ray diffractometry, electronic scanning microscopy and thermogravimetric analysis, which give positive inputs for future research activities.

Introducción

Los nanocompuestos polímero-filosilicatos son materiales nuevos formados por una fase orgánica, el polímero y una fase inorgánica: el silicato. Generalmente los nanocompuestos muestran un mejoramiento de las propiedades química y mecánicas como un aumento de la resistencia a tracción del módulo, de la resistencia a impacto, de la resistencia a los solventes, de la conductividad iónica, una reducción de la permeabilidad al agua y a los gases. Los materiales orgánicos utilizados en el sector eléctrico y electrónico presentan un alto riesgo de incendio en ocasión de sobrecalentamiento que pueden provocar descomposición térmica del material con formación de compuestos volátiles combustibles. Por lo tanto, su empleo en estos sectores está condicionado a la posibilidad de prepararlos en versiones tipo “retardadas a la flama” caracterizados por dificultades de encendido y/o baja velocidad de propagación de la flama. Los materiales poliméricos retardados a la flama, actualmente disponible en el comercio, se basan generalmente en el uso de estructuras aromáticas bromuradas introducidas en el material mediante aditivos o mediante copolimerización. Los sistemas halogenados cuando se exponen a la acción del calor del incendio, desarrollando su acción de retardo a la flama, determinan contemporáneamente la formación de humos negros, tóxicos y corrosivos, que

hoy en día se reconocen como los factores de peligro más importantes en la dinámica de un incendio, sea para las personas como para los bienes involucrados. Por estas razones, en los últimos años se ha desarrollado una actividad de investigación intensa con el propósito de buscar nuevos sistemas de retardo al flama sin halógenos, caracterizados por una elevada eficiencia y bajo impacto ambiental. Recientemente, además, se ha encontrado que los nanocompuestos obtenidos mediante exfoliación de filosilicatos, provocada forzando las moléculas del polímero a penetrar entre los planos reticulares del silicato, pueden reducir notablemente la velocidad de combustión del polímero. Este efecto, que puede ser obtenido con bajas concentraciones de filosilicato (5-10%), depende del tipo de filosilicato y de su preparación para hacerlo compatible con el polímero. Por lo tanto, el uso de este procedimiento, para conferir al polímero propiedades de retardo a la flama, esta requiriendo investigaciones minuciosas para la puesta a punto del nanocompuesto en relación al tipo de polímero que se pretende utilizar y a los métodos de preparación.

Los nanocompuestos polímero-filosilicatos

La característica principal de los nanocompuestos es la dispersión homogénea, a nivel nanoscópico, de los silicatos en el interior de la matriz, determinada en este tipo de materiales por la selección del silicato. Los silicatos pertenecen a la familia de los silicatos lamelares (Sinha Ray y Okamoto, 2003) denominados, también, filosilicatos, como, por ejemplo, la mica, el talco, la montmorilonita. La estructura cristalina consiste de dos capas bidimensionales obtenidas fundiendo dos capas tetraédricas de sílice con átomos de un metal, por ejemplo Mg para el talco ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), de tal manera que se forme una capa

La característica principal de los nanocompuestos es la dispersión homogénea, a nivel nanoscópico, de los silicatos en el interior de la matriz, determinada en este tipo de materiales por la selección del silicato.

intermedia octaédrica de oxido de este metal (fig.1). Cada lámela se separa de la adyacente por un *gap de Van der Waals* denominado galería o intercapa. Estas galerías son ocupadas por cationes para balancear la carga negativa originada por la sustitución isomorfa de los átomos que constituyen el cristal (Mg^{2+} en lugar de Al^{3+} en la montmorilonita $(Na,Ca)_x(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$). Los cationes son normalmente cationes de metales alcalinos o alcalino-terrosos hidratados. La carga parcial positiva, que se forma para cada catión en la galería, la transforma en altamente hidrófila. La montmorilonita, por ejemplo, posee una elevada energía de hidratación. Los polímeros que contienen grupos funcionales con cargas negativas parciales pueden sustituirse al agua y el resultado de esta sustitución es un material orgánico/inorgánico que se llama *híbrido intercalado*. El uso de tales silicatos, limita enormemente la clase de polímeros que pueden intercalarse. Este limite puede ser superado sustituyendo el catión originariamente presente en el silicato, de tal manera de formar silicatos orgánicamente

modificados (OLS). Los iones comúnmente usados para el intercambio catiónico son iones alquilamonio, aunque se pueden usar otros sales onium como, por ejemplo, iones fosfonio. La carga negativa presente en la superficie del silicato implica que la cabeza cationica del alquilamonio sea posicionada preferentemente en proximidad de la pared de la galería por interacción de Coulomb y que su cola alifática haga organofílica la superficie del silicato, normalmente hidrofílica. Se pueden definir dos clases de nanocompuestos: los *híbridos intercalados* y los *híbridos delaminados (o exfoliados)*. En los nanocompuestos intercalados las cadenas simples de polímeros son intercaladas entre los planos inalterados de silicatos con su regular alternancia de galerías y lámelas. La distancia entre los planos y el espacio ocupado por el polímero miden generalmente pocos nanómetros. En la segunda clase de nanocompuestos, los exfoliados, el silicato es completamente delaminado y disperso en el interior de la matriz polimérica y falta de su estructura ordenada.

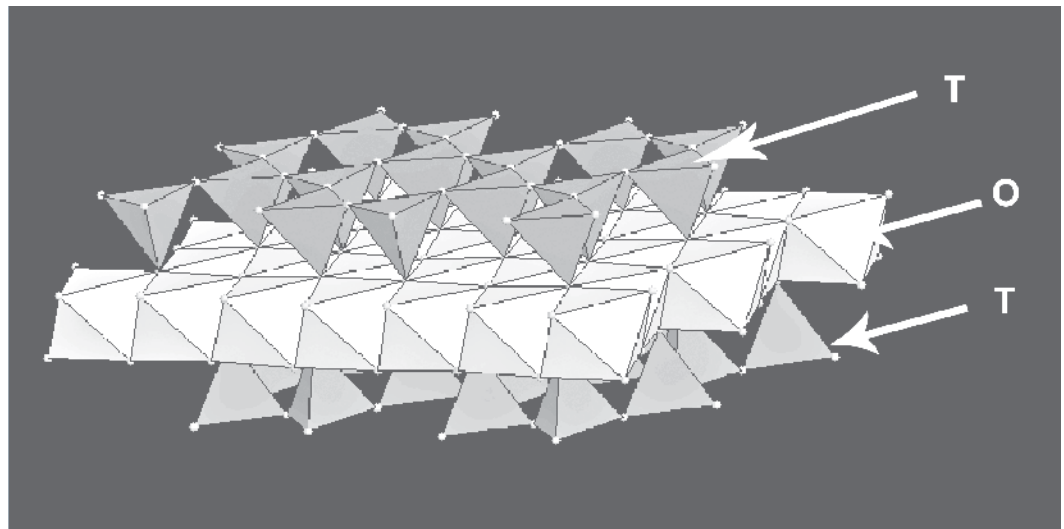


Figura 1. Alternancia de capas tetraédrica (T) y octaédricas (O) en el mineral talco

La preparación del material

Para la preparación de estos nanocompuestos es posible seguir generalmente tres maneras: la intercalación directa del polímero fundido, la polimerización en situ y la intercalación del polímero en solución. El primer método no requiere de solventes pues el silicato se mezcla con la matriz polimérica en estado fundido. En estas condiciones y si la superficie del silicato es suficientemente compatible con el polímero, el polímero puede penetrar en el interior de las galerías y formar nanocompuestos intercalados y exfoliados. En la segunda técnica, el silicato lamelar se infla en el prepolímero líquido con el fin de promover la intercalación y enseguida la polimerización se desarrolla por calentamiento. Finalmente, la intercalación del polímero en una solución es un proceso de dos etapas. El silicato se exfolia en lámelas simples usando un solvente en el cual el polímero es soluble; el silicato, como consecuencia de las débiles fuerzas entre los planos puede, fácilmente, ser disperso en un solvente adecuado y sucesivamente se hace evaporar el solvente.

Preparación de la película del nanocompuesto polimérico termoplástico

Para desarrollar este material se siguió el primero de los métodos descritos anteriormente (Chinè, 2004) seleccionando como matriz termoplástica el EVA (polietileno-co-vinilacetato); mientras que los silicatos industriales escogidos fueron fluor-hectorita sintética (Somasif ME 100), fluor-hectorita sintética con intercambio cationico con *dihidroxyetil-metil-tallow ammonium* polar (Somasif MEE) y montmorillonita intercambiada con *dimetil ditallow ammonium* (Nanofil 15). Los compuestos, constituidos por el polímero en 95% en peso y la nanoarcilla en el 5% en peso, fueron obtenidos por intercalación directa mediante extrusión de en Brabender, con una temperatura

media de extrusión de 125 °C. El proceso de extrusión fue llevado a cabo por tres minutos, con una velocidad del extrusor igual a 60 rpm. El material mezclado en el Brabender se redujo de dimensión, hasta formar gránulos esféricos con un diámetro de aproximadamente 2-3 mm. Enseguida se posicionaron 1.9 g de gránulos en una mascara de aluminio de espesor igual a 300 µm, con hueco circular de 9 cm de diámetro y el todo fue colocado en una prensa de laboratorio con control de temperatura y de presión. Para evitar la posterior adhesión entre las placas de la prensa y el compuesto, se interpusieron dos láminas de latón recubiertas con NC Frekote 770 de LOCTITE. La temperatura fue regulada en 130 °C y la presión en 5 ton. Después de 5-6 minutos, tiempo necesario para que los gránulos llegaran a fusión, la presión se mantuvo por 5 minutos adicionales hasta, finalmente, obtener el film de material polimérico nanocompuesto.

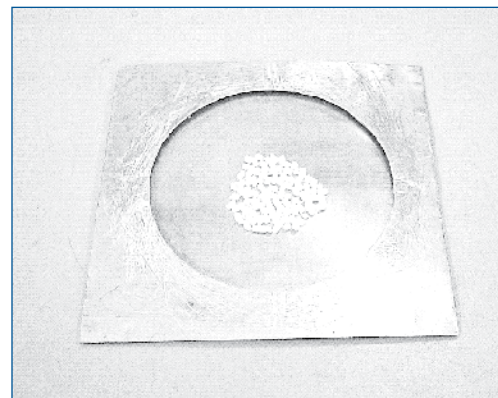


Figura 2. Gránulos de material nanocompuesto polimérico termoestable, mascara de aluminio y base de latón usados para la película

Preparación de la película del nanocompuesto polimérico termoestable

Para la realización de la película de nanocompuesto polimérico termoestables

Con los procedimientos anteriores se obtuvieron películas de materiales poliméricos nanocompuestos termoplásticos y termoestables de buenas características generales.

se siguió el tercer método (Chinè, 2004) y se usaron tres moldes. El primer molde con cavidad rectangular de 23 cm x 10 cm x 0.1 cm construido con una aleación de aluminio, y los otros dos en latón (fig. 3), con cavidad cilíndrica, respectivamente de diámetro 6.7 cm y altura de 0.1 cm y de diámetro 10 cm y altura de 0.05 cm. Para facilitar la sucesiva salida del film de polímero nanocompuesto se distribuyó en las cavidades internas de los moldes



Figura 3. Moldes de latón usados para el film de nanocompuesto polimérico termoestable

una solución formada con 20% en volumen de RHODORSIL Hydrofugeant 224 de Rhodia y 80% en volumen de solvente heptano. El molde fue colocado en el horno a 50 °C por 30 min, hasta hacer evaporar por completo el solvente. Para la preparación del nanocompuesto se usaron Bisfenolo A (DGEBA) y Anhídrido metiltetraidroftalica (MTHA) como agente de cura. Posteriormente la resina epoxídica cargada con arcilla se reticuló añadiendo el catalizador Imidazolo, con el propósito de disminuir el tiempo de cura. En este caso, se preparó una cantidad suficiente

de DGEBA para llenar el molde y una cantidad de arcilla, finamente molida, igual al 10 % en peso de DGEBA. La mezcla fue sonificada por 1 hora a 80°C y desgasificada una primera vez en horno de vacío a 10 mbar y 40°C por 30 min. Sucesivamente, se añadieron el agente de cura MTHA, en cantidad igual al 90% en peso de DGEBA y el catalizador Imidazolo, en cantidad igual al 1% en peso de DGEBA y MTHA. La muestra fue desgasificada una segunda vez en horno de vacío a 10 mbar y 40°C por 3 horas. Después de colar la resina en el molde y efectuar una ultima eliminación de gas a 10 mbar y 40 °C por 16 horas, se realizó la reticulación a 120 °C y presión atmosférica, por un tiempo de 6 horas.

Resultados

Con los procedimientos anteriores se obtuvieron películas de materiales poliméricos nanocompuestos termoplásticos y termoestables de buenas características generales. Uno de los problemas encontrados en la fabricación fue la presencia de aire en las películas, como microburbujas en los polímeros termoplásticos, y burbujas en los polímeros termoestables. Con el propósito de eliminar la presencia del aire, se aportaron las siguientes variantes a los métodos anteriores. En el caso de los materiales poliméricos nanocompuestos termoplásticos se crearon 4 microcanales en el contacto existente entre la mascara de aluminio y el plato de la prensa, arreglo que facilitó la salida del aire durante las operaciones de prensado. La eliminación de la burbujas de aire en la película de material polimérico nanocompuesto termoestable fue conseguida realizando la colada de la resina en un sistema en vacío, por medio de una campana circular de vidrio de diámetro 30 cm. Sobre la tapa de la campana se instaló verticalmente un tubo de vidrio con tanque cilíndrico de volumen poco superior a los 20 ml, donde se almacenó la resina. La colada en los

moldes se realizó manipulando dos llaves, la superior para permitir el paso de la resina y la inferior, para conectar la campana a la bomba de vacío. En las figs. 4a y 4b se

muestran respectivamente, la campana de vidrio y unas películas obtenidas con material polimérico nanocompuesto termoestable.

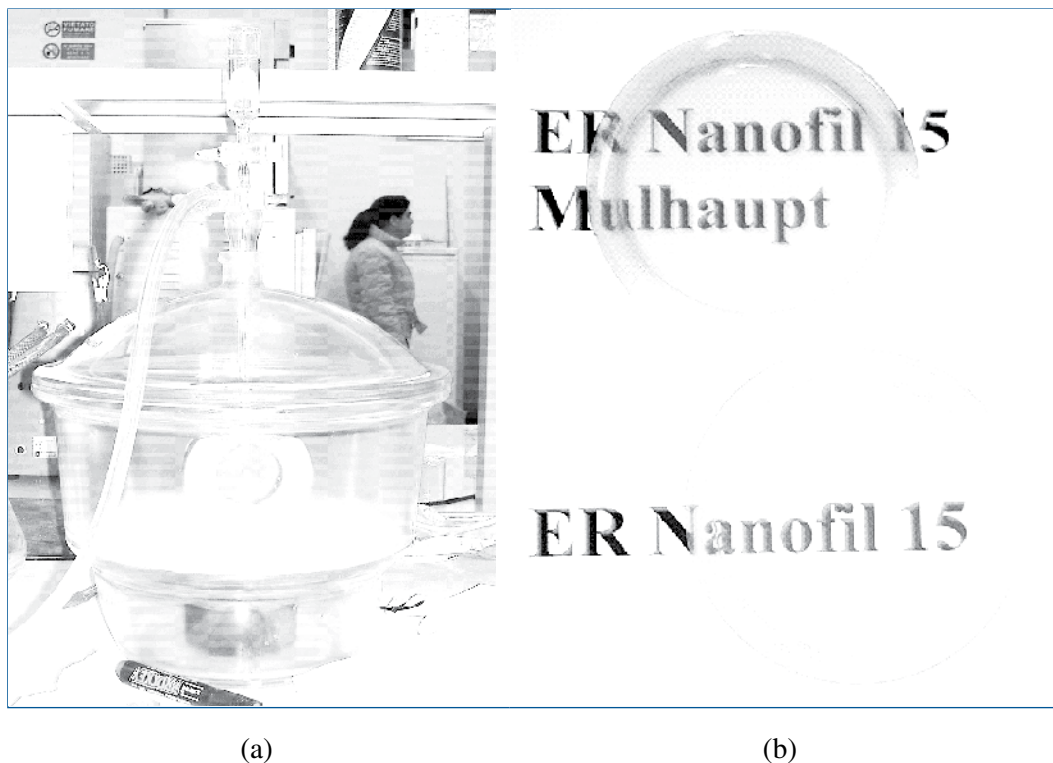


Figura 4. (a) Campana de vidrio y (b) películas de nanocompuesto polimérico termoestable

Caracterización de los nanocompuestos

La caracterización de los nanocompuestos desarrollados con los procedimientos anteriores ha sido realizada mediante diferentes técnicas. En la fig. 5 se muestra una difracción de rayos x (XRD) de una muestra de nanocompuesto polimérico termoestable, técnica que se usa ampliamente para caracterizar los nanocompuestos. En efecto, la variación en la intensidad y en la forma de reflejo fundamental es un índice de la intercalación del polímero en la estructura ordenada del silicato. Un aumento de la amplitud de la banda significa

una disminución del orden en el sistema y viceversa, características que brindan un índice del grado de coplanaridad de los planos del silicato en el híbrido intercalado. La medida del desplazamiento de los picos fundamentales permite distinguir entre las fracciones de silicato intercalado y no intercalado. Otra técnica usada para la caracterización de los nanocompuestos fue la microscopía electrónica de barrido (SEM). Las fotografías SEM (fig. 6) permiten observar directamente la morfología de la distribución espacial de las fases y los defectos estructurales de un área seleccionada de la muestra. XRD

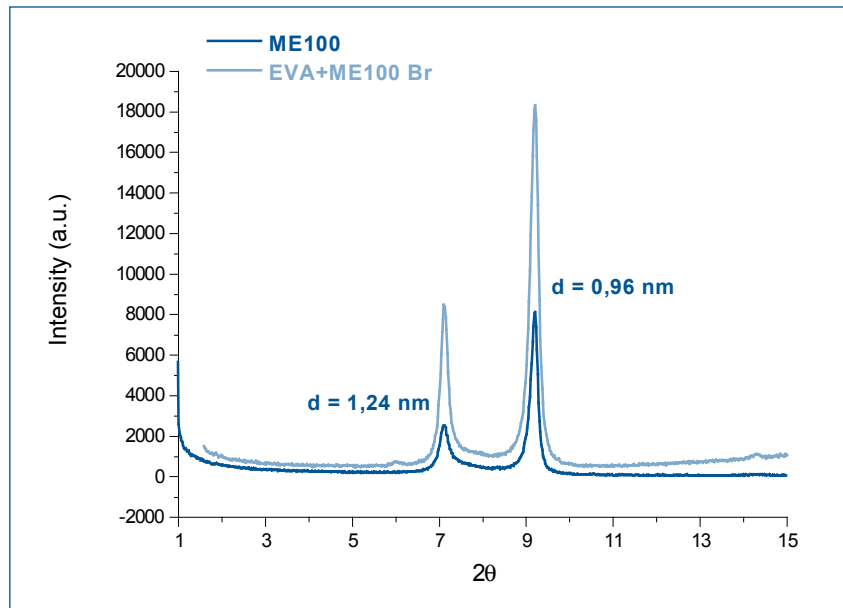


Figura 5. XRD de una muestra de nanocompuesto polimérico termoestable

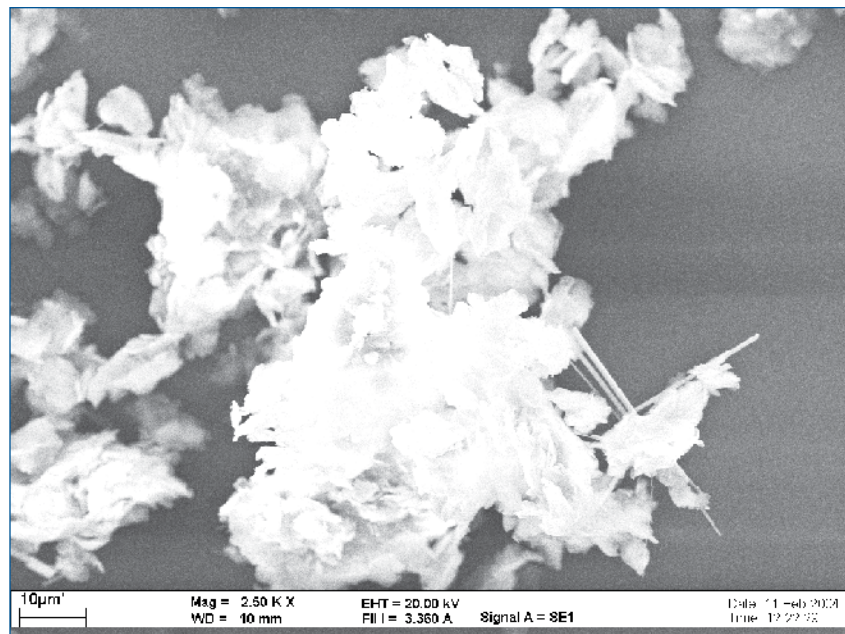


Figura 6. SEM de una muestra de arcilla Somasif MEE

y SEM pueden ser consideradas técnicas complementarias y ulteriores informaciones respecto a la intercalación pueden ser brindadas por la calorimetría a escansión diferencial (DSC). Las interacciones entre

las cadenas intercaladas del polímero y las especies hospedadas reducen enormemente su movilidad rotacional y de traslación. Con la técnica DSC es posible detectar este comportamiento. Otra propiedad

extremadamente importante mostrada por los nanocompuestos es el aumento de su estabilidad térmica. Esta característica, así como la morfología del mismo material,

se pueden estudiar mediante el análisis termogravimétrico (TGA) En fig. 7 se presenta un análisis TGA de una muestra de material polimérico termoestable.

Se han descrito algunos procedimientos de laboratorio y resultados experimentales obtenidos durante labores de investigación para la obtención de nuevos materiales compuestos nanoestructurados.

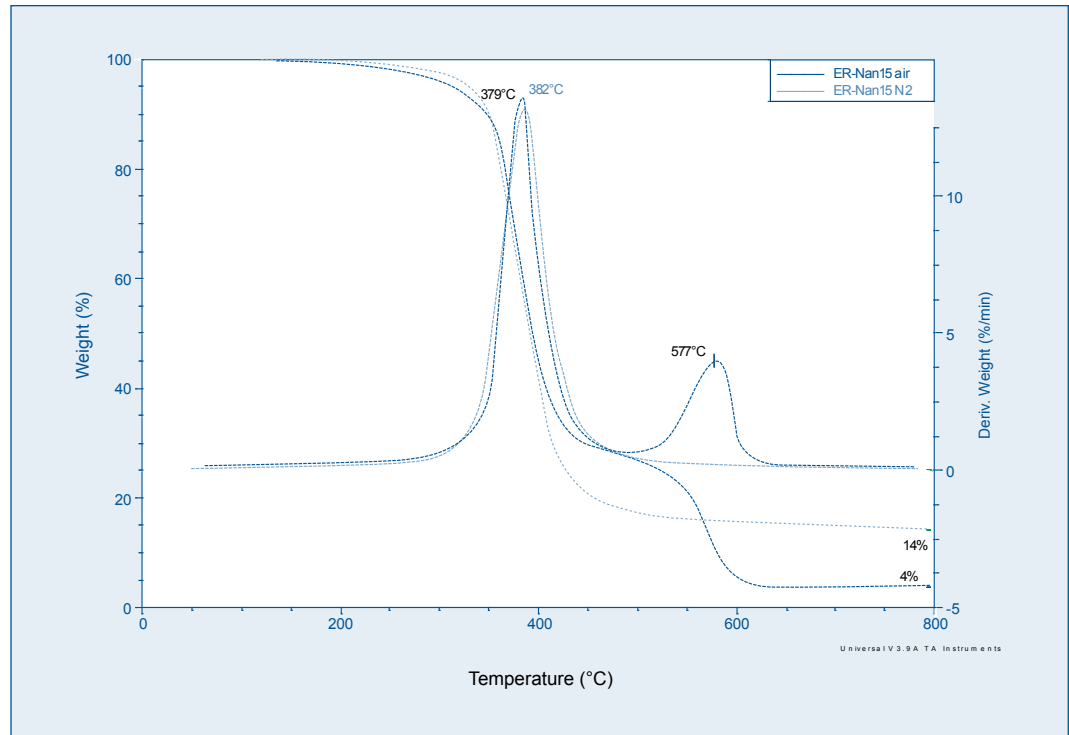


Figura 7. TGA de un nanocompuesto polimérico termoestable

Conclusiones

Se han descrito algunos procedimientos de laboratorio y resultados experimentales obtenidos durante labores de investigación para la obtención de nuevos materiales compuestos nanoestructurados. Estos nuevos materiales están formados por una fase orgánica (el polímero) y una fase inorgánica (el silicato) y presentan posibles aplicaciones en la industria eléctrica y electrónica. El trabajo experimental de laboratorio ha sido desarrollado a partir de dos familias de polímeros, los termoplásticos y los termoestables, y de las arcillas que proporcionan los silicatos

de tipo lamelar. Los procedimientos tecnológicos de laboratorio para la preparación de estos materiales no ha están, aún, completamente a punto. Sin embargo se cuenta ya con algunos resultados preliminares, como son la obtención de film delgados de estos materiales nanocompuestos, su completa caracterización mediante difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido y análisis termogravimétrico, que hacen bien esperar para futuras actividades de investigación. Por lo tanto, el uso de estas tecnologías para conferir al polímero nanocompuesto propiedades de retardo a la flama y mejores propiedades

de aislamiento eléctrico en aplicaciones eléctricas y electrónicas requiere aun de investigación, en particular con relación al tipo de polímero que se pretende utilizar y a los métodos de preparación del material.

Agradecimientos

El autor desea dar las gracias a los profesores Giovanni Camino del Centro di Cultura per l'Ingegneria delle Materie Plastiche di Alessandria (Italia), la Bruno De Benedetti del Politecnico de Torino (Italia) y a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión del Instituto Tecnológico de Costa Rica,

a través del proyecto AMEPAR 5402-1801-0400.

Bibliografía

Sinha Ray S., Okamoto M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, Progress in Polymer Science, 2003, 1539-1641.

Chinè B., Informe Técnico del Proyecto Cofin 2003090875 "Síntesis y caracterización de materiales poliméricos nanocompuestos lamelares para aplicaciones eléctricas y electrónicas, 2004". Centro di Cultura per l'Ingegneria delle Materie Plastiche, Alessandria.