

PREPARACIÓN DE DISPERSIONES DE PARTÍCULAS EN RESINAS VISCOSAS MEDIANTE SONICACIÓN EN RECIRCULACIÓN

Borja Fernández-d'Arlas, Sandra Gómez, M^a Ángeles Corcuera, Arantxa Eceiza*

Grupo "Materiales + Tecnologías" (GMT), Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente, Escuela Politécnica. Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), Pza. Europa 1, 20018 Donostia-San Sebastián, España. Correo electrónico: arantxa.eceiza@ehu.es

Recibido: Mayo 2014; Aceptado: Junio

RESUMEN

La dispersión de partículas de pequeño tamaño (en micro o nano-escala) en resinas o pre-polímeros es de gran importancia en la preparación de pinturas o precursores de composites con propiedades físicas mejoradas respecto a la matriz. En este trabajo se presentan los resultados de la dispersión de un grafito expandible y grafito expandible/alúmina en un polioli difuncional mediante un sistema de sonicación en recirculación. El sistema de sonicación en recirculación propuesto tiene la ventaja de proporcionar suficiente densidad de energía a toda la muestra recirculada a través de un cubículo donde se aplica la sonda de ultrasonidos. Se ha estudiado la disminución de tamaño de partícula así como la evolución de la viscosidad de las dispersiones con el tiempo de recirculación.

Palabras claves: Dispersiones, resinas viscosas, nanopartículas, ultrasonidos.

ABSTRACT

The dispersion of small particles (in the micro or nanoscale) in resins or pre-polymers constitutes an important challenge for the preparation of paints or precursors of composites with improved physical properties respect to the matrix. Here we present results related to the dispersion of expandable graphite and expandable graphite/alumina mixtures within a viscous difunctional polyol through a recirculating-sonication system. The recirculating-sonication system proposed has the advantage of providing sufficient energy density inside a small cubicle where the ultrasounds are applied through a tip. We have studied the decrease of graphite particle size as well as the evolution of the viscosity with the recirculating time.

Keywords: Dispersions, viscous resins, nanoparticles, ultrasounds.

INTRODUCCIÓN

La dispersión efectiva de entidades particuladas tales como arcillas, nanotubos, nanopartículas metálicas o grafitos en resinas viscosas es fundamental en la preparación de pinturas o pre-preparados para la síntesis de materiales poliméricos compuestos con propiedades físicas mejoradas [1-7]. Es por ello que el desarrollo de nuevas metodologías efectivas de dispersión sigue siendo un campo en continua evolución. Por ejemplo, *Blanco y colaboradores* han desarrollado la extrusión asistida por ultrasonidos de materiales compuestos de matriz termoplástica [8]. Estos autores han observado mejoras notables en la dispersión de nanotubos de carbono en una matriz de poliamida mediante la aplicación de ultrasonidos sobre el fundido extruido en comparación con el simple proceso de extrusión, llegando incluso a mejorar en tres órdenes de magnitud la conductividad de los materiales compuestos así procesados. Por otro lado el empleo de disolventes para la dispersión de las partículas previamente a su mezclado con la resina o polímero proporciona buenos resultados de dispersión [9] pero tiene el gran inconveniente de la necesidad de eliminar el disolvente antes de su disposición final. El empleo de la sonicación en baño no es suficientemente efectivo para la

dispersión de las partículas debido a que la alta viscosidad de la resina evita la intercalación de las macromoléculas entre las partículas. Por otro lado, el uso de la sonda de sonicación en sistemas viscosos está limitado a cantidades pequeñas ya que la intensidad de la energía de sonicación decrece exponencialmente con la distancia a la punta de la sonda [10] y por lo tanto debido a la baja difusividad de las partículas a través de la resina viscosa, sólo es efectiva en una zona cercana a la sonda. Para solventar este problema hemos desarrollado un sistema de sonicación mediante recirculación de la mezcla de resina y partículas a través de un cubículo donde la densidad de energía es suficientemente efectiva para la dispersión de las partículas en la resina. Aunque el diseño que aquí se presenta es a escala de laboratorio, este sistema puede ser perfectamente escalable industrialmente.

Mediante esta metodología se han preparado dispersiones de distinta concentración de grafito expandible, alúmina y arcillas en poliol, así como mezclas de ellos. En este trabajo se presentan los resultados de la dispersión mediante sonicación en recirculación de grafito expandible y mezclas de grafito expandible y alúmina en un poliol viscoso. Las dispersiones obtenidas han sido caracterizadas mediante viscosimetría rotacional y microscopía óptica. Estas dispersiones pueden ser empleadas directamente o posteriormente dilución con mayor cantidad de poliol para la síntesis de materiales compuestos tales como poliuretanos elastoméricos o espumas con distinta concentración de partículas.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales. El poliol empleado es un poliol difuncional de tipo poliéter de nombre comercial *Dynasol (Repsol, España)*. El grafito expandible ha sido suministrado por *Georg H. Luh GmbH (GHL PX 98 N, Alemania)*. La alúmina (Al_2O_3) ha sido suministrada por *Nanophase (NanoDur, EE.UU)*.

Cubículo de sonicación. El cubículo de sonicación se ha fabricado con un tubo de ensayo de polietileno al cual se han soldado, con la ayuda de un estañador, dos tubos de poliamida situados a 180° uno respecto del otro y con una diferencia de altura de en torno a 2 cm. El tubo inferior está situado a 1 cm del fondo del tubo de ensayo (ver Figura 1).

Preparación de las dispersiones. Los materiales han sido mezclados en las correspondientes proporciones para dar lugar a mezclas de distintas concentraciones de partículas en poliol siempre con un volumen total de mezcla de ≈ 200 mL. Las suspensiones han sido homogenizadas mediante agitación mecánica (≈ 10 min, ≈ 1.000 rpm) previamente a la recirculación en el montaje de sonicación (Figura 1). La recirculación se ha llevado a cabo mediante una bomba peristáltica con un flujo de ≈ 6 mL min^{-1} . La sonda de ultrasonidos ha sido programada para proporcionar pulsos de 4 segundos al 30% de amplitud y ciclos de descanso de 2 segundos, durante distintos tiempos de recirculación. El cubículo de sonicación se ha mantenido en un baño de refrigeración a una

temperatura constante de 10°C.

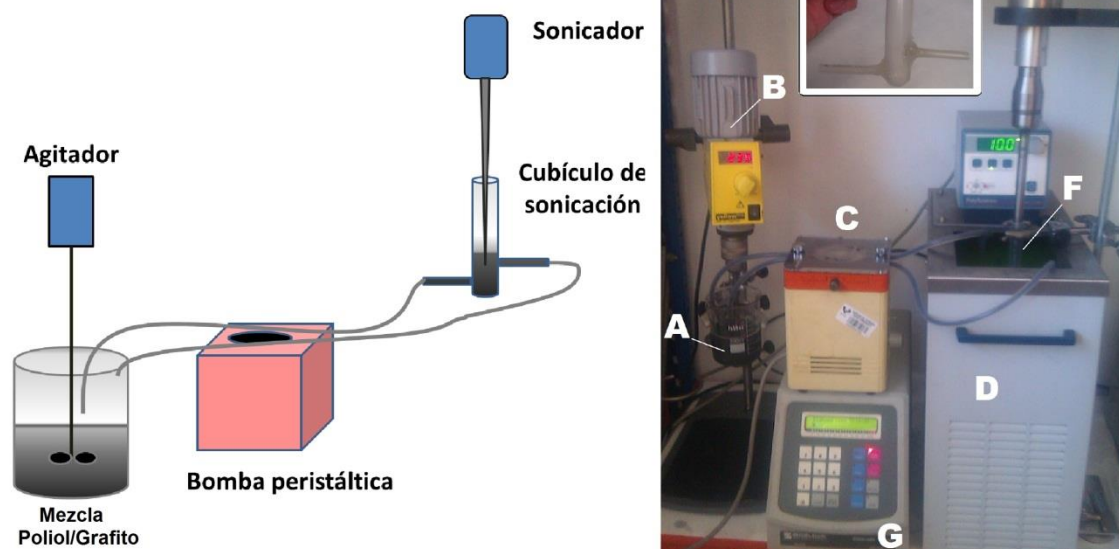


Figura 1. Esquema del montaje desarrollado para la dispersión de partículas en al poliol mediante sonicación recirculación en continuo. A la derecha una fotografía del montaje: A) Recipiente con la mezcla, B) Agitador mecánico, C) Bomba peristáltica, D) Refrigerante, E) Sonda de sonicación, F) Cubículo de sonicación, y G) Consola del sistema de sonicación.

Caracterización. Se han tomado muestras a distintos tiempos de recirculación y han sido depositados entre un porta y un cubre para su análisis mediante microscopía óptica. Se ha analizado un área determinada tomando imágenes a distintos aumentos y midiendo la mayor dimensión de cada partícula, en un total de 60. A partir de estos datos se han realizado los análisis de distribución de frecuencias correspondientes.

Las medidas de viscosidad se han realizado utilizando un reómetro *Haake*. Para las medidas se ha empleado un rotor de geometría cilíndrica. La cantidad de masa de mezcla analizada ha sido en todos los casos de ≈ 60 g. Las medidas han sido realizadas a temperatura ambiente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis del tamaño de partícula. Mediante microscopía óptica se ha analizado la evolución del tamaño de partícula con el tiempo de sonicación para una dispersión con 30% de masa de grafito expandible. En las imágenes de la Figura 2 se muestran las imágenes de la dispersión agitada sin sonicar y la recirculada durante un periodo de 12 horas. El resultado del análisis de frecuencia de tamaños de partículas de grafito expandible en poliol, tras distintos periodos de recirculación, se muestra en la Figura 3. En ambas Figuras se puede apreciar que la sonicación provoca una reducción del número de partículas gran tamaño mientras que aumenta el número de partículas de menor tamaño, debido a la fragmentación de partículas y aglomerados grandes. Como puede

observarse en la Figura 3a, la distribución de tamaños de la muestra agitada se corresponde a un patrón bimodal con una pequeña fracción de partículas con tamaño medio de en torno a 400 μm y otra fracción más abundante de tamaño medio inferior a 20 μm . Como puede apreciarse la sonicación favorece la destrucción de las partículas de gran tamaño y por lo tanto el aumento de la proporción de partículas de menor tamaño. Esto se observa mejor en las gráficas insertadas en las figuras de distribución de tamaños, correspondientes a la fracción cumulativa de partículas en función del tamaño de partícula. Se puede apreciar que al aumentar el tiempo de recirculación el porcentaje de partículas de menor tamaño es mayor respecto a la proporción total de partículas.

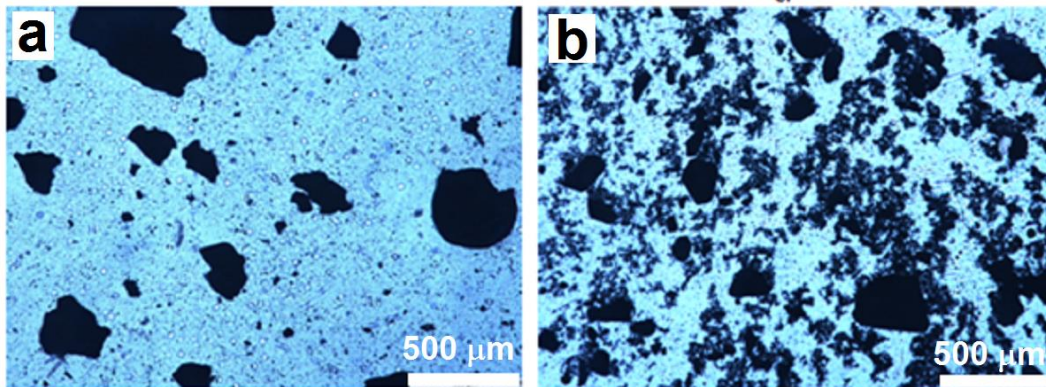


Figura 2. Micrografías de dispersiones de grafito expandible al 30% de masa en poliol a) sin recircular, y b) recirculado durante 12 horas.

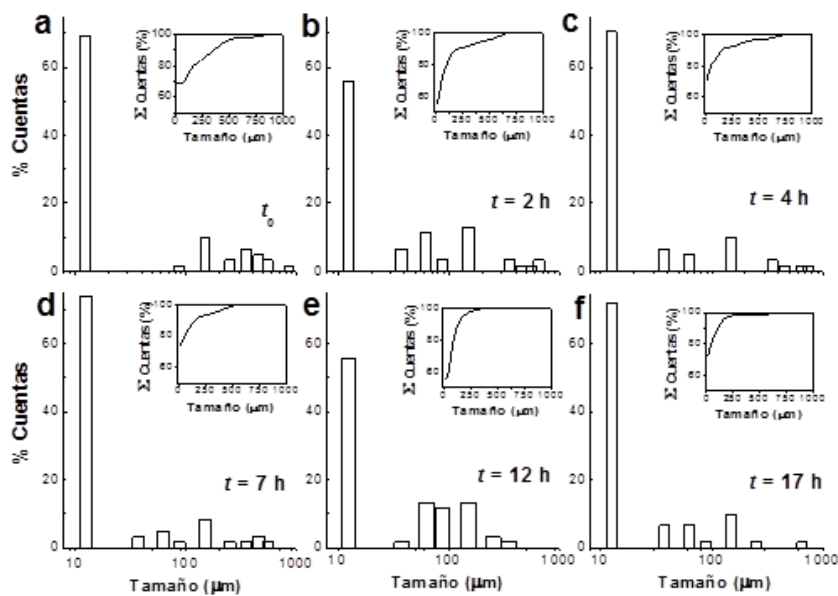


Figura 3. Estudio de frecuencias de tamaños de partícula en función del tiempo de recirculación. a) $t = 0$, b) $t = 2$ h, c) $t = 4$ h, d) $t = 7$ h, e) $t = 12$ h, y f) $t = 17$ h. Los gráficas insertadas indican el sumatorio cumulativo desde 0 μm , en función del tamaño.

A partir de las curvas cumulativas de la Figura 3 se han determinado los porcentajes de partículas de tamaño inferior a 250, 150, y 100 μm y estos valores se han representado en función del tiempo de recirculación como se muestra en la Figura 4a. Se observa que durante un periodo de

17 horas de recirculación la fracción de partículas de tamaño inferior a 100 μm aumenta del ≈ 72 al $\approx 87\%$. De manera análoga el porcentaje de partículas de tamaño inferior a 250 μm pasa del 85 a prácticamente el 98% durante este mismo periodo.

La media estadística del tamaño de partícula en función del tiempo de recirculación se recoge en la Figura 4b. Se observa una disminución lineal del tamaño medio con el tiempo de recirculación. También se aprecia una pequeña disminución generalizada de la desviación estándar de la medida, asociada a la disminución del carácter bimodal de la distribución de tamaños de partículas. El tamaño medio de partículas pasa de ≈ 100 a ≈ 50 μm con 17 horas de recirculación, es decir una reducción de en torno al 50%.

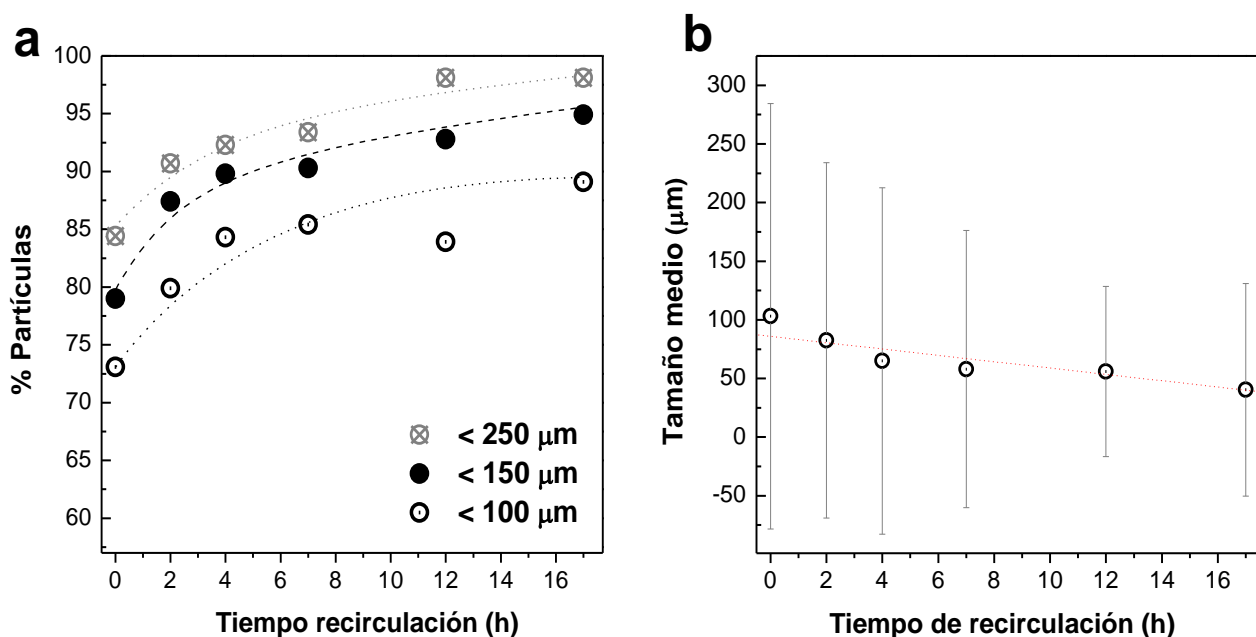


Figura 4. Fracciones de tamaños de partículas y tamaño medio: a) Porcentaje de partículas de grafito expandible con tamaño inferior al indicado en función del tiempo de recirculación, y b) Tamaños medios de partículas de grafito expandible en función del tiempo de recirculación para una mezcla del 30% de masa de grafito expandible.

Análisis de la viscosidad. El grado de dispersión de las cargas y la modalidad de las distribuciones de tamaños están relacionados con comportamientos reológicos de las dispersiones viscosas [11]. En este trabajo se han caracterizado las dispersiones obtenidas a distintos tiempos de recirculación con el fin de relacionar la evolución del tamaño de partícula con la viscosidad de las dispersiones. Las curvas de viscosidad obtenidas se recogen en las Figuras 5a–c. Para una mezcla del 12% de masa de grafito expandible la viscosidad aumenta ligeramente con el tiempo de recirculación, aunque lo hace en mayor proporción en regímenes de baja cizallas. El aumento de la viscosidad con la recirculación puede relacionarse con la disminución del tamaño de partícula [12]. En el caso de la mezcla con 30% de masa de grafito expandible el aumento de la viscosidad es mucho más acusado, especialmente a bajas cizallas donde las mezclas recirculadas durante tiempos mayores parecen tener un comportamiento más típico de dilución o fluidificación por cizalla

[12,13], como puede observarse en la Figura 5b para la muestra recirculada durante 17 h. Esta evolución puede relacionarse con una disminución del tamaño de partícula y formación de una estructura de pequeñas partículas interconectadas que se mantienen cohesionadas a bajas cizallas pero que a elevadas cizallas se desmoronan en entidades aisladas. También es destacable el comportamiento observado a elevadas cizallas para muestras altamente recirculadas donde la viscosidad es incluso inferior a la de las recirculadas durante tiempos menores. Este fenómeno puede estar relacionado con el aumento de fracciones de partícula de menor tamaño que puedan favorecer el flujo de las partículas de mayor tamaño al ser incluidas entre estas.

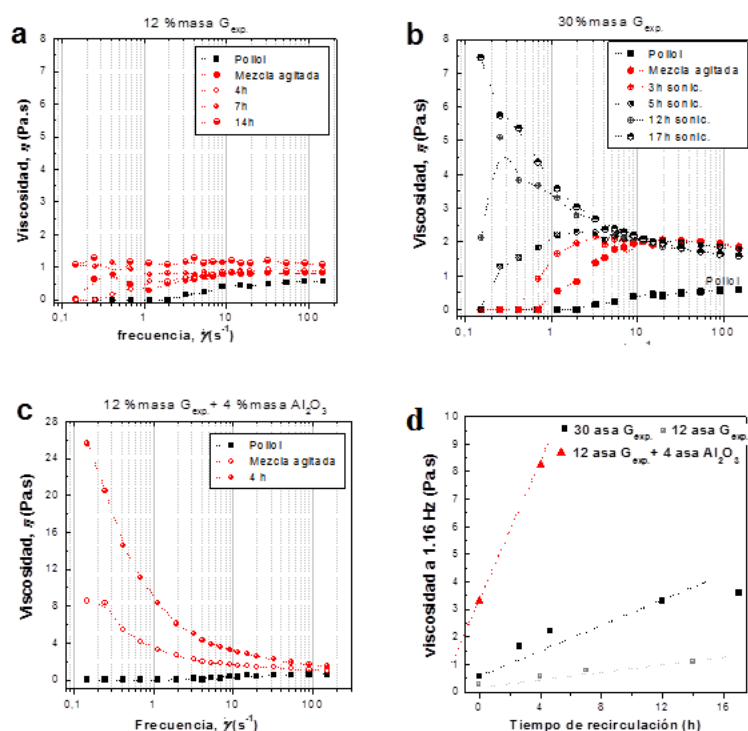


Figura 5. Resultados de los análisis de viscosimetría rotacional. a) Evolución del perfil de la viscosidad para una mezcla del 12% de masa de grafito expandible, b) Evolución del perfil de viscosidad para una mezcla del 30% de masa de grafito expandible. c) Evolución del perfil de viscosidad para una mezcla del 12% de masa de grafito expandible + 4% masa de alúmina. d) Viscosidad a 1, 16 Hz en función del tiempo de sonicación y naturaleza de la mezcla.

La viscosidad aumenta notablemente con el aumento de la concentración de grafito expandible de 12 a 30% masa, pero la viscosidad a bajas cizallas de las dispersiones de 12% de masa de grafito con 4% de masa de alúmina son incluso muy superiores a las viscosidades de las mezclas de 30% de masa de grafito expandible, como puede observarse en la Figura 5c. A bajas velocidades de cizalla las muestras de grafito con alúmina sonicadas durante 4 horas presentan viscosidades superiores a 24 Pa·s. Sin embargo a altas cizallas todas las mezclas presentan viscosidades por debajo de los 10 Pa·s, considerado anteriormente por otros autores como límite de viscosidad para la procesabilidad mediante técnicas convencionales tales como calandrado,

extrusión, inyección o moldeo por transferencia de resina (RTM, por sus siglas en inglés) [12,13] por lo cual estos sistemas podrían considerarse atractivos como resinas modificadas para su uso industrial. La alta viscosidad a baja cizalla de las dispersiones de alúmina está relacionada con su reducido tamaño de partícula y la presencia de grupos hidroxilo que pueden interaccionar fuertemente con la resina mediante enlaces de hidrógeno e interacciones dipolo–dipolo. La variación de la viscosidad a 1,16 Hz con el tiempo de recirculación se muestra en la Figura 5d. En esta figura puede observarse, según lo discutido anteriormente, que la viscosidad a bajas frecuencias aumenta con la recirculación, con la concentración de grafito expandible y muy notablemente con la adición de pequeñas cantidades de alúmina y está directamente relacionado con el tamaño de partícula.

CONCLUSIONES

Se han preparado dispersiones de grafito expandible en un poliol difuncional con alta concentración de grafito y con elevada concentración de partículas de tamaño nanométrico, utilizando un sistema de sonicación mediante recirculación. Así mismo se han preparado mediante este sistema dispersiones de grafito expandible y alúmina. Se han determinado los tamaños de partícula de dispersiones de 30% de masa de grafito expandible en poliol y la evolución de la viscosidad de las dispersiones en función del tiempo de recirculación. Se ha observado que la sonicación mediante recirculación disminuye hasta un 50% el tamaño de las partículas de grafito al mismo tiempo que la viscosidad aumenta, especialmente a bajas cizallas. La viscosidad de las mezclas está directamente relacionada con el tamaño de partícula lo cual se manifiesta especialmente en regímenes de bajas cizallas.

Agradecimientos. Los autores agradecen al Gobierno Vasco su financiación en el marco del Grupo Consolidado IT–776–13. Los autores también agradecen al Ministerio de Economía y Competividad del Gobierno de España por la financiación dentro del marco del proyecto *INNACTO IPT–2012–0728–420000*, *FINAPUR (MINECO)* y a la Unión Europea (Fondo Europeo de Desarrollo Regional, *FEDER*). También agradecen a la unidad *SGIker* “Macroconducta–Mesoestructura–Nanotecnología” de la UPV/EHU.

BIBLIOGRAFÍA

-
- [1] Martínez MT “*Nuevos materiales: nanomateriales*”. Instituto de Carboquímica, CSIC, 2007
 - [2] Espinoza–González CJ, Espinoza–Martínez AB, Ávila–Orta CA, Martínez–Colunga G. *Ideas CONCYTEG*, **6(72)**, 760 (2011)
 - [3] García Sánchez M “*Estudio de la influencia de la concentración de nanotubos de carbono de pared simple sobre la resistencia al rayado en polímeros de polimetilmetacrilato*”. Proyecto fin de carrera. Cartagena, España. Universidad Politécnica de Cartagena, 2012
 - [4] Cruz–Delgado VJ, M. E. Esparza–Juárez ME, España–Sánchez BL, Rodríguez–Hernández MT, Ávila Orta CA. *Superficies y Vacío*, **20(2)**, 6 (2007)
 - [5] Betancourt–Galindo R, Paredes–Ramírez AR, Mata–Padilla M, Cabrera–Miranda C, Puente–Urbina BA, Sánchez–Valdés S, Rodríguez–Fernández O. *Ideas CONCYTEG*, **6(72)**, 662 (2011)
 - [6] Diaconu G “*Nanocompuestos poliméricos de arcilla dispersos en agua para recubrimientos*”, Tesis doctoral, San Sebastián, España. Universidad del País Vasco, 2009

-
- [7] Jarrín EA, Cedeño AR “Evaluación de pinturas anticorrosivas de nanocompuestos a base de resinas epóxicas y nanoarcillas”. Tesis de grado. Guayaquil, Ecuador. Escuela Superior Politécnica del Litoral, 2009.
- [8] Blanco M, Sarasua JA, Coto B, López M, Gonzalo de Francisco O, Marcaide A, Muniesa M, Fernández A, *Revista de Plásticos Modernos*, **105**(679), 311 (2013)
- [9] Fernández-d'Arlas B, Khan U, Rueda L, Coleman JN, Mondragon I, Corcuera MA, Eceiza A, *Compos. Sci. Tech.*, **71**(8), 1030 (2011)
- [10] Laugier P, Haïat G “Introduction to the Physics of Ultrasound”, en *Bone Quantitative Ultrasound* In. Springer, 2011, Capítulo 2
- [11] García-Quesada JC “Reología de sistemas multifásicos”, en *Reología* Tema 6, Universidad de Alicante, España, 2008
- [12] Bensadoun F, Kchit N, Billotte C, Trochu F, Ruiz E, *J. Nanomat.*, **406087**, 1, (2011)
- [13] Bensadoun F, Kchit N, Billotte C, Bickerton S, Trochu F, Ruiz E, *Inter. J. Polym. Sci.*, **964193**, 1, (2011)