

Propiedades de nanocompuestos de matriz termoestable con nuevos organosilicatos laminares

S. Calvo del Valle, C. Salom, M.G. Prolongo, C. Arribas
E.T.S.I. Aeronáuticos, Universidad Politécnica de Madrid, España

A. García del Cid, R.M. Masegosa
E.U.I.T. Aeronáutica, Universidad Politécnica de Madrid, España

RESUMEN

En este trabajo se han preparado nanocompuestos de matriz polímero termoestable del tipo poliéster insaturado y epoxídica utilizando como refuerzo nanosilicatos laminares que se han modificado específicamente para mejorar la interacción con la matriz. En concreto se han modificado montmorillonitas con cationes orgánicos reactivos con la matriz de poliéster insaturado. Asimismo se han silanizado montmorillonitas comerciales orgánicamente modificadas con el objetivo de formar enlaces químicos con la matriz epoxídica. En ambos nanocompuestos se han estudiado las propiedades termo- mecánicas pudiendo comprobar la efectividad de los nuevos organosilicatos.

PALABRAS CLAVE: Montmorillonitas modificadas, poliéster, epoxi, silanizado.

1. INTRODUCCIÓN

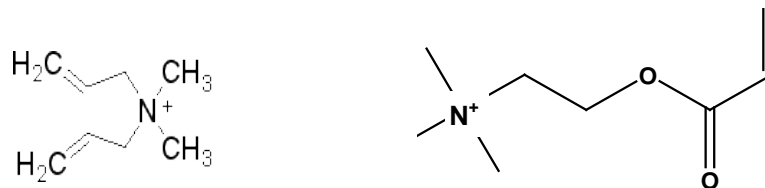
En los últimos años ha aumentado el interés por el estudio de nanocompuestos de matriz polimérica. Ello es debido a que con cantidades muy pequeñas de nanorrefuerzo se consigue mejorar significativamente las propiedades de la matriz. Los silicatos laminares son los nanorrefuerzos más utilizados. Estos silicatos no son compatibles con polímeros hidrófobos por ello es necesario modificarlos, habitualmente mediante la sustitución de los cationes inorgánicos situados entre las láminas por cationes orgánicos del tipo alquilamonio. Estos organosilicatos (OMLS) pueden intercalar moléculas hidrófobas de polímero en el interior de las galerías, pudiendo llegar incluso a separarse las láminas. Según la forma de dispersión se distinguen dos tipos de nanocompuestos: intercalados y exfoliados, en este último caso las láminas quedarían distribuidas homogéneamente en la matriz.

Dentro de los nanocompuestos de matriz polímero termoestable los más estudiados han sido los de matriz epoxídica, se han conseguido nanomateriales con buenas propiedades [1], aunque se reconoce la dificultad de mejorar la rigidez de matrices epoxi de elevada temperatura de transición vítrea. Por otro lado las investigaciones de nanocompuestos de matriz de poliéster insaturado no son numerosas. Sin embargo varios trabajos [2] muestran que la incorporación de OMLS ayuda a mejorar entre otras propiedades la contracción durante el curado (característica de estos termoestables) ofreciendo la posibilidad de reducir el contenido de aditivos de bajo perfil.

Es reconocido que la mejora de propiedades está relacionada con las buenas interacciones interfaciales entre el silicato y la matriz polimérica. El objetivo de este trabajo es el estudio de las propiedades de nanocompuestos de matriz de poliéster insaturado y epoxídica utilizando nanosilicatos modificados específicamente para mejorar la interacción con la matriz. En concreto se ha modificado la montmorillonita sódica mediante intercambio iónico con cationes alquilamonio que contienen funciones reactivas con la matriz de poliéster insaturado. Asimismo se han silanizado montmorillonitas comerciales orgánicamente modificadas con cationes alquilamonio con el objetivo de formar enlaces químicos con la matriz epoxídica. Con estos refuerzos se han preparado los correspondientes nanocompuestos y se han estudiado sus propiedades termo-mecánicas analizando la influencia del tratamiento realizado en dichas propiedades.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

La resina comercial de polyester insaturado suministrada por Cray Valley, Norsodyne 44233 (UP) utilizada en este trabajo es una resina isoftálica que contiene 38% en peso de estireno. La resina caracterizada por resonancia magnética nuclear (^1H RMN) contiene anhídrido isoftálico (IA), anhídrido maleico (MA) y 1,2-propilenglicol (PG) en la proporción IA:MA:PG = 1,5:1:3. El peso molecular promedio en número calculado según el índice de acidez es $M_n = 4550\text{g/mol}$ y la relación molar de estireno a C=C de poliéster es 3/1. Como iniciador para curar la resina se ha utilizado peróxido de benzoilo de Panreac. La montmorillonita sódica (MMT) suministrada por Southern Clay Products ha sido modificada para la preparación de los nanocompuestos de matriz poliéster. En la Figura 1 se muestran los cationes alquilamonio utilizados en la modificación de la MMT. Ambos cationes contienen dobles enlaces reactivos con las insaturaciones del prepolímero de poliéster.

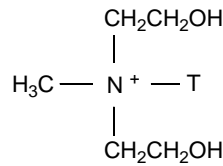


RAA1: *Di-álil-dimetilamonio*

RAA2: *2-(acrilóiloxi) etil trimetilamonio*

Fig.1. Organocaciones alquil amonio modificadores: RAA1 y RAA2

La resina comercial epoxídica suministrada por Uneco S.A. con el nombre comercial de Araldite F utilizada en este trabajo es una resina basada en el monómero diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA). El peso molecular promedio en número, $M_n = 374\text{ g/mol}$, se obtuvo por valoración química de grupos terminales. Como agente de curado se ha utilizado 4,4'-diaminodifenilmetano (DDM) suministrado por Sigma-Aldrich. Se ha empleado una montmorillonita comercial modificada con cationes alquilamonio: cloisita 30B (C30B), suministrada por Southern Clay Products. En la Figura 2 se muestra la estructura del catión modificador. Esta arcilla contiene 32,5% en peso de modificador que contiene dos sustituyentes hidroxí-etilos y una cadena hidrocarbonada.



$$\text{T} = 65\% \text{C}_{18}, 30\% \text{C}_{16} \text{ y } 5\% \text{C}_{14}$$

Fig. 2. Organocatión modificador en C30B

El silano utilizado, [2-(3,4-epoxiciclohexil) etil] trimetoxisilano de Sigma Aldrich, tiene una cadena orgánica que incorpora un grupo epóxido terminal reactivo con la amina DDM como puede observarse en la Figura 3.

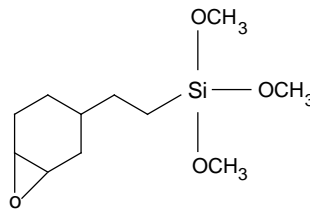


Fig. 3. Silano: [2-(3,4-epoxiciclohexil) etil] trimetoxisilano

2.1 Preparación de las montmorillonitas reactivas para la resina UP

A una suspensión de montmorillonita sódica en agua (agitada a 300rpm durante 2,5 horas a 60°C, a fin de conseguir su hinchamiento) se le añade gota a gota el modificador orgánico disuelto en una mezcla de agua destilada y de etanol al 50% en volumen. Se deja agitando 16 horas a 300 rpm y temperatura ambiente para asegurar un intercambio iónico completo. La muestra se filtra a vacío lavando el precipitado reiteradas veces con agua destilada para eliminar los iones intercambiados (sodios) y los cloruros de la sal del modificador y se realiza un último lavado con una disolución de agua-etanol. La muestra se liofiliza y una vez seca se disminuye el tamaño de partícula con un mortero de ágata. Las montmorillonitas modificadas con RAA1 y RAA2 se nombrarán como MRAA1 y MRAA2 respectivamente. En la Figura 4 se muestra cómo el intercambio de cationes alcalinos por cationes alquilamonio provoca un aumento del espaciado basal por aumento de la distancia interlaminar. Ambas montmorillonitas MRAA1 y MRAA2 contienen la misma cantidad de modificador sin embargo la proporción de dobles enlaces en los modificadores es el doble en RAA1 (2C=C /126g) que en RAA2 (1C=C /126g).

2.2 Preparación de los nanocompuestos de UP/MRAA

Los nanocompuestos UP/MRAA se han preparado conteniendo 4% de MRAA por lo que UP/MRAA1 tiene doble proporción de C=C que UP/MRAA2. Para la preparación se añade a la resina UP un 4% en masa de MRAA, manteniéndose la mezcla a 50°C con agitación de 300 rpm durante 7 horas. Se procede a continuación a la adición de 1,5%

en masa de peróxido de benzoilo manteniéndose con agitación durante 1 hora a temperatura ambiente para asegurar una buena dispersión. Posteriormente las mezclas reactivas se curan a 80°C durante 1 hora y son postcuradas a 110°C durante 3 horas.

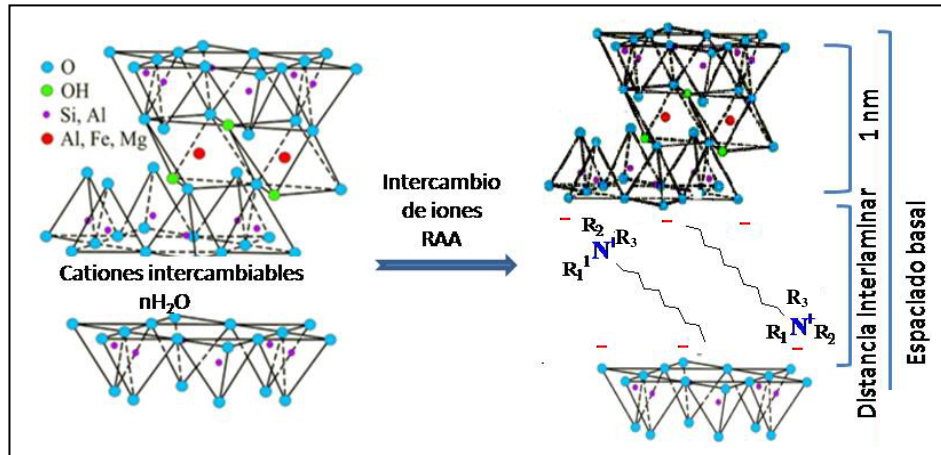


Fig. 4. Estructura de la MMT modificada

2.3 Preparación de los nanocompuestos de EP/nanoarcillas silanizadas

A una suspensión de C30B en acetona y agitada a 300rpm durante 1 hora a temperatura ambiente para su hinchamiento se le añade lentamente el silano (2% y 8% en peso respecto a la montmorillonita). La mezcla se agita a 60°C a reflujo durante 24 horas. A continuación la arcilla silanizada se añade al prepolímero DGEBA con agitación durante 19 horas a temperatura ambiente para evaporar el disolvente. A fin de eliminar totalmente el disolvente se introduce la mezcla en el horno a 90°C a vacío durante 5 horas. Después se añade el agente de curado (DDM) y se mezcla con agitación hasta su completa disolución a 80°C durante 8 minutos. Finalmente la dispersión es sonicada durante 2 minutos. En la cantidad de DMM añadida para el curado se tiene en consideración la proporción de grupos epoxi del silano para mantener la estequiometría H amino/epoxi =1. Las mezclas reactivas se curan a 120°C durante 2h y son postcuradas a 180°C durante 1h. La concentración empleada de la arcilla ha sido del 6% en masa en relación a la masa total de la mezcla reactiva DGEBA+DDM.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Difracción de rayos X

En la Figura 5a se muestran los difractogramas de la MMT y las arcillas modificadas MRAA1 y MRAA2 junto a los de los nanocompuestos de poliéster UP/MRAA1 y UP/MRAA2). Puede apreciarse que el pico de difracción (001) de las arcillas modificadas aparece a menores ángulos que el correspondiente de la MMT. La modificación ha expandido las láminas de silicato hasta 1,4nm. En los difractogramas de los nanocompuestos ha desaparecido el pico de la difracción (001) indicando que se

ha producido una separación de láminas superior a 6nm. Este comportamiento se asigna a nanocompuestos exfoliados. La modificación ha sido efectiva ya que en trabajos previos [3] hemos comprobado que la utilización de cloisitas comerciales no reactivas hacia la matriz de poliéster produce nanocompuestos intercalados.

En la Figura 5b se muestran los difractogramas de la cloisita C30B y de los nanocompuestos: EP/C30B y EP/C30B/2% silano EP/C30B/8% silano. Puede apreciarse que el pico de difracción (001) de los nanocompuestos aparece a menores ángulos que el correspondiente de la arcilla modificada. Deduciéndose que la distancia basal de la arcilla C30B es 1,85nm aumentando a 3,38nm en EP/C30B y 3,47 en EP/C30B/silano. En este caso la estructura de los nanocompuestos es intercalada y no se modifica con el silanizado.

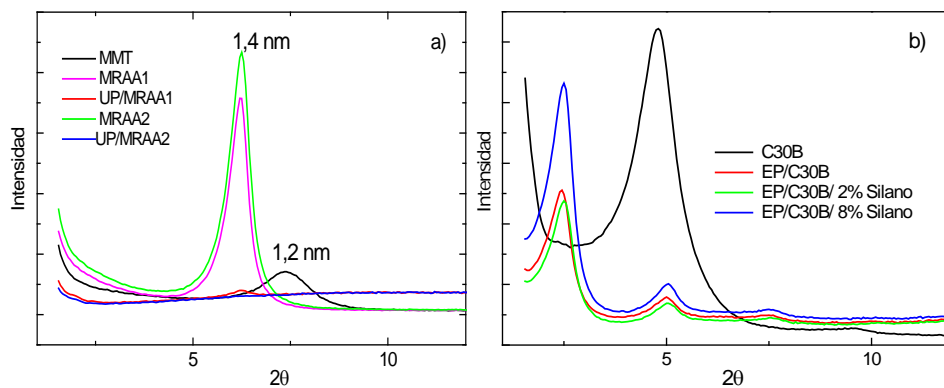


Fig. 5. WAXD de las nanoarcillas y los nanocompuestos: a) UP/MRAA y b) EP/C30B

3.2 Análisis Térmico Dinámico Mecánico

La Figura 6a muestra la variación del módulo de almacenamiento E' con la temperatura para el termoestable UP y para los nanocompuestos de matriz UP preparados con las monmorillonitas reactivas MRAA y con la monmorillonita comercial C30B. Como puede observarse los nanocompuestos preparados con las montmorillonitas reactivas presentan en todo el intervalo de temperaturas estudiado mayor módulo E' que el termoestable UP, siendo este aumento más acusado en la zona elastomérica ($T > T_g$). La temperatura del máximo en $\tan \delta$ a 1Hz está asociada con la temperatura de transición vítrea (T_g), los valores para los nanocompuestos con UP se muestran en la Tabla 1. La variación encontrada es pequeña, si bien se observa que en todos los casos los nanocompuestos presentan mayor T_g que el termoestable UP, lo que se atribuye a una buena interacción UP-nanoarcilla que dificulta los movimientos segmentales de la matriz UP. Los dos tipos de nanocompuestos UP/MRAA1 y UP/MRAA2 presentan propiedades termo-mecánicas similares, indicando que la diferencia de contenido en C=C de las montmorillonitas reactivas no influye en el comportamiento.

La Figura 6b muestra la variación del módulo de almacenamiento E' con la temperatura para el termoestable EP y para los nanocompuestos de matriz EP preparados con C30B sin silanizar y silanizados (2% y 8%). Como puede observarse los nanocompuestos preparados presentan en la zona vítrea ($T < T_g$) mayor módulo E' que el

termoestable EP, siendo el aumento más acusado para las nanoarcillas silanizadas. En la zona elastomérica se observan aumentos discretos. Los valores del máximo en $\tan \delta$ a 1Hz, se muestran en la Tabla 1. Todos los nanocompuestos presentan menor T_g que el termoestable EP, lo que se atribuye a los desequilibrios estequiométricos producidos en la intercalación de las arcillas.

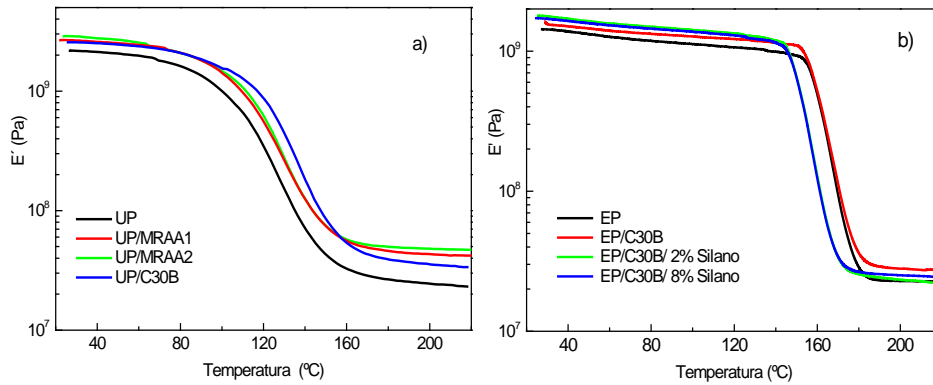


Fig. 6. Variación de E' con la temperatura a 1Hz para: a) UP y nanocompuestos de UP y b) EP y nanocompuestos de EP

MATERIAL	UP	UP/C30B	UP/MRAA1	UP/MRAA2
$Max \tan \delta (^{\circ}C)$	132±1	137±1	134±1	135±1
MATERIAL	EP	EP/C30B	EP/C30B/ 2% silano	EP/C30B/ 8% silano
$Max \tan \delta (^{\circ}C)$	170±1	163±1	163±1	162±1

Tabla 1. Máximos en $\tan \delta$ de UP y EP y nanocompuestos de UP y EP

4. CONCLUSIONES

Se han preparado nanocompuestos de matrices de poliéster insaturado y epoxídica utilizando nuevos nanosilicatos laminares modificados específicamente para formar enlaces químicos con la matriz. En ambos tipos de nanocompuestos las propiedades termo- mecánicas han mejorado respecto a las obtenidas con organosilicatos no reactivos.

REFERENCIAS

1. BECKER O., SIMON G.P. (2005). Epoxy layered silicate nanocomposites. *Adv. Polym. Sci.*, 179, pp. 29-82.
2. XU L., LEE L.J., (2004) Effect of nanoclay on shrinkage control of low profile unsaturated polyester (UP) resin cured at room temperature. *Polymer*, 45, pp. 7325-7334.
3. S. CALVO, M. G. PROLONGO, C. SALOM, R. M. MASEGOSA. (2009). Preparation and thermal-mechanical characterization of nanoclay-unsaturated polyester composites. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 9, pp. 1-7.