

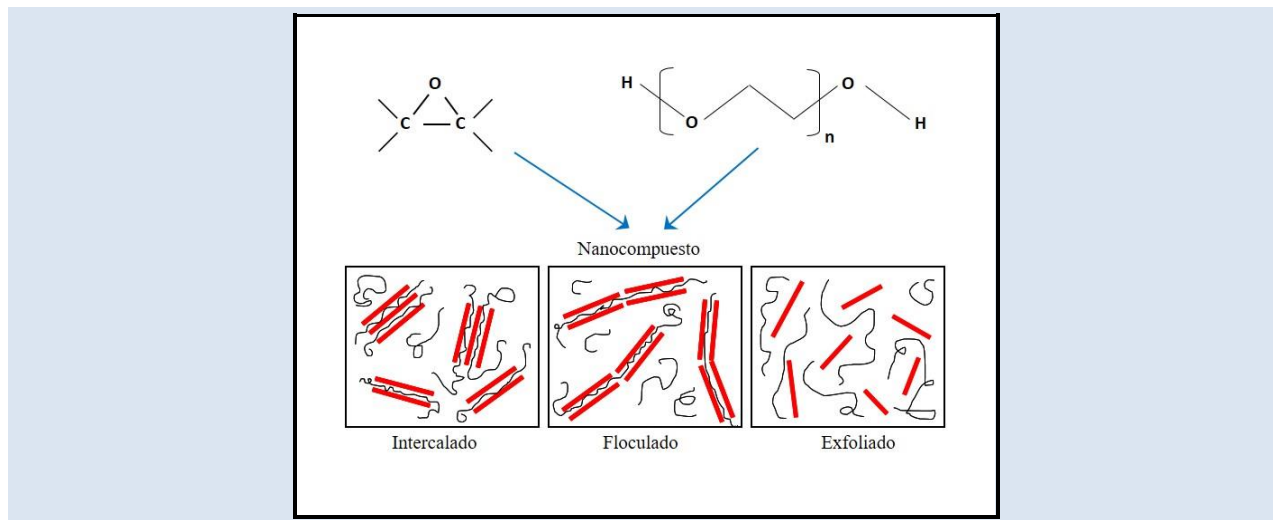
PROPIEDADES POR TRACCIÓN Y DEGRADACIÓN TÉRMICA DE NANOCOMPUESTOS EPOXI PREPARADOS POR POLIMERIZACIÓN EN MASA

Fabio Augusto Mesa Rueda^{1,2*}, Alexander Luna Cortes¹, Alneira Cuellar Burgos^{1,2**}

1: Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, km. 7 vía al Aeropuerto La Nubia, Manizales (Caldas), Colombia.

2: Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos, Universidad Nacional de Colombia, km. 7 vía al Aeropuerto La Nubia, Manizales (Caldas), Colombia.

*e-mail: famesar@unal.edu.co ** e-mail: acuellarb@unal.edu.co

**RESUMEN**

Se determinaron las propiedades mecánicas de tracción y térmicas de degradación de nanocompuestos con cantidades de arcilla natural y modificadas orgánicamente entre 1 y 3 % p/p. Se encontró que los valores del módulo de Young eran independientes de la cantidad de arcilla. Pero la dispersión de la arcilla inorgánica Cloisite®Na⁺ otorgó mejoras en las propiedades de tracción hasta 50 % en esfuerzo y fuerza máxima respecto al polímero base. La incorporación de poliétilenglicol otorgó plasticidad y redujo la dureza al polímero termofijo. A través del análisis termogravimétrico (TGA) se determinó que las arcillas reducen levemente la estabilidad del polímero convencional. La difracción de rayos X (XRD) fue usada como técnica de análisis en nanocompuestos preparados por polimerización en masa con poliétilenglicol (PEG). Los nanocompuestos, las arcillas puras y la reacción de entrecruzamiento del polímero convencional fueron caracterizadas por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Palabras Claves: Nanocompuestos, surfactante, exfoliación, resina epóxica.

TENSILE AND THERMAL DEGRADATION PROPERTIES OF EPOXY NANOCOMPOSITES PREPARED BY BULK POLIMERIZATION

ABSTRACT

The tensile and thermal degradation properties of the nanocomposites were determined with quantities of pristine and organically modified clays between 1 and 3 % w/w. It was found that the values of the Young's modulus is independent of the amount of clay. The dispersion of the inorganic clay Cloisite®Na⁺ improved the tensile properties up to 50 % in tensile strength and maximum strength compared to neat polymer. The incorporation of polyethylene glycol gave plasticity and reduced the hardness of the thermosetting polymer. It was determined by thermogravimetric analysis (TGA) that the clays reduce the stability of the neat polymer. The X-ray diffraction (XRD) was used as analytical techniques in prepared nanocomposites by bulk polymerization with polyethylene glycol (PEG). The nanocomposites, the clays and the neat thermosetting polymer cross-linking reaction were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR).

Keywords: *Nanocomposites, surfactant, exfoliation, epoxy resin.*

1. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años se han realizado numerosas investigaciones en el desarrollo de nanocompuestos reforzando una matriz polimérica por medio de la dispersión de partículas o empleando modificantes con el objetivo de mejorar el desempeño, sus propiedades mecánicas y térmicas.

Las montmorillonitas (MMT) son arcillas inorgánicas pertenecientes al grupo de los filosilicatos con organización TOT (capas tetraédricas-octaédricas-tetraédricas), las cuales intercalan átomos de silicio con hidróxido de magnesio o hidróxido de aluminio. El espesor promedio de estas capas es de 1 nm y el ancho puede variar de 30 nm hasta diferentes micrones [1]. Estas nanocargas son atractivas en investigación y en la industria porque mejoran las propiedades mecánicas y térmicas en materiales termofijos, aumentando el módulo, el esfuerzo de falla, la deformación, resistencia a la degradación térmica y propiedades de barrera [1,2].

Las arcillas más usadas son denominadas órgano-arcillas, complejos catiónicos en los que los cationes metálicos superficiales de las arcillas naturales se intercambian con un surfactante catiónico orgánico [3]. La capa del surfactante es organofílica permitiendo que las arcillas inorgánicas se dispersen en polímeros orgánicos [4].

Las investigaciones recientes reconocen tres tipos principales de estructuras morfológicas compuestas cuando se dispersan capas de silicato en una matriz epóxica: 1) microcompuestos 2) nanocompuestos intercalados y 3) nanocompuestos exfoliados. Estos tipos de morfologías influyen en las propiedades mecánicas y térmicas de los compuestos.

En la literatura se han reportado tres métodos de dispersión para producir estructuras intercaladas y exfoliadas en compuestos tipo arcilla/polímero, por ejemplo, la intercalación en fusión [5-9], usando disolventes orgánicos polares [10-12] y la polimerización en masa [13-18]. Este último método ofrece ventajas como: 1) la síntesis de los nanocompuestos en pocas etapas; 2) evitar la remoción de un solvente; 3) mejorar la afinidad de la matriz polimérica y la arcilla y 4) mayor dispersión de la arcilla.

La MMT se caracteriza por tener elevada área y reactividad superficial, aumentando la interacción

con el polímero y puede resultar en la formación de fases separadas en alguna de las morfologías mencionadas anteriormente. Una adecuada dispersión de la MMT, inclusive a bajas cargas, mejora las propiedades térmicas y mecánicas en comparación a la matriz polimérica [19].

Estudios previos muestran que este tipo de arcillas en los sistemas epoxi aumentan la resistencia a la tracción y el módulo de flexión. Dependiendo del tipo de resina epóxica y agente de entrecruzamiento; composiciones no superiores al 3 % de MMT muestran un aumento de la resistencia a la tracción y flexión que puede superar el 10 % con respecto a la matriz polimérica sin modificante. Sin embargo, estos sistemas muestran una leve disminución en la resistencia al impacto Izod y en la deformación del material. Además, en general, la nanocarga mejora la estabilidad térmica del polímero [20].

La difracción de rayos X (XRD) es ampliamente utilizada para caracterizar los nanocompuestos arcilla/polímero porque permite determinar el espaciado basal de las arcillas en los nanocompuestos sintetizados. Sin embargo, esta técnica ofrece información de un punto específico aleatorio del material y no siempre es concluyente y es conveniente acompañar el análisis empleando microscopía electrónica para confirmar la morfología del nanocompuesto.

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y el análisis termogravimétrico (TGA) son técnicas ampliamente utilizadas para la caracterización estructural y estabilidad térmica del sistema reactivo, matriz polimérica, modificantes orgánicos e inorgánicos. De manera que en este trabajo se presenta el análisis, mediante estas técnicas, de nanocompuestos epoxi preparados por polimerización en masa.

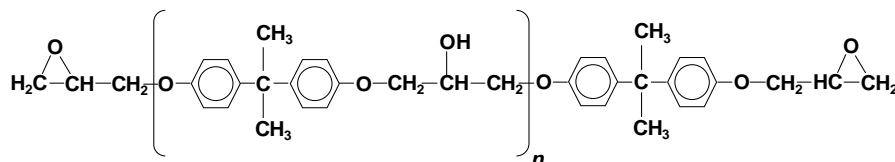
2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Sistema reactivo y modificantes

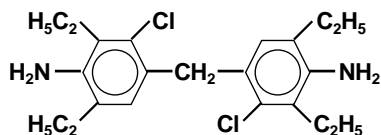
Para la formulación de la matriz epóxica se usó una resina líquida tipo diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) de la compañía *Olin Epoxy*TM, referencia DER®331 y suministrada por la empresa *Colquímicos* (Bogotá, Colombia). La Tabla 1 y la Figura 1 muestran algunas propiedades y la estructura química de la resina respectivamente.

Tabla 1. Propiedades del oligómero epóxico.

Propiedad	Valor
Viscosidad a 25 °C	11,000 - 14,000 (mPa·s)
Peso equivalente epoxi	182-192 (g/eq)
Densidad a 25 °C	1.16 (g/cm ³)

**Figura 1.** Estructura química del oligómero epóxico.

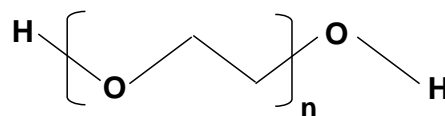
Como agente de entrecruzamiento se usó la diamina aromática 4,4 metilen-bis (3 cloro-2,6 dietil anilina) (Punto de fusión 92 °C, Peso molecular: 380 (g/mol) de nombre comercial Lonzacure® MCDEA de la compañía *Lonza Group* (Allendale NJ, Estados Unidos). En la Figura 2 se ilustra su estructura química.

**Figura 2.** Estructura de la diamina MCDEA.

La matriz termofija epoxi/amina (EA) se mezcló con un modificador termoplástico de polietilenglicol (PEG), referencia PEG-10000 de la casa *Merck* (Bogotá, Colombia). En la Tabla 2 y Figura 3 se presentan algunas propiedades y estructura molecular respectivamente.

Tabla 2. Propiedades del PEG-10000.

Propiedad	Valor
Peso molecular	9000 (g/mol)
Punto de fusión	63 °C (DSC)
Punto de degradación	338 °C (TGA)

**Figura 3.** Estructura del PEG-10000.

Se usaron arcillas tipo montmorillonita (MMT) natural de referencia Cloisite®Na⁺ y dos arcillas tipo MMT con modificador orgánico (Cloisite®10A, Cloisite®93A) que fueron suministradas por *Southern Clay Products, Inc* (Gonzales TX, Estados Unidos). En la Tabla 3 y Figura 4 se muestran algunas características y estructura química del modificador orgánico respectivamente de las arcillas comerciales, donde HT se refiere a una cadena hidrogenada de carbonos: 65 % C₁₈; 30 % C₁₆, 5 % C₁₄ [21, 26].

Tabla 3. Características de las arcillas tipo MMT.

Nombre comercial	Modificador	Concentración modificador
Cloisite®Na ⁺	Ninguno	-
Cloisite®10A	amonio cuaternario	125 meq/100g
Cloisite®93A	amonio terciario	95 meq/100g

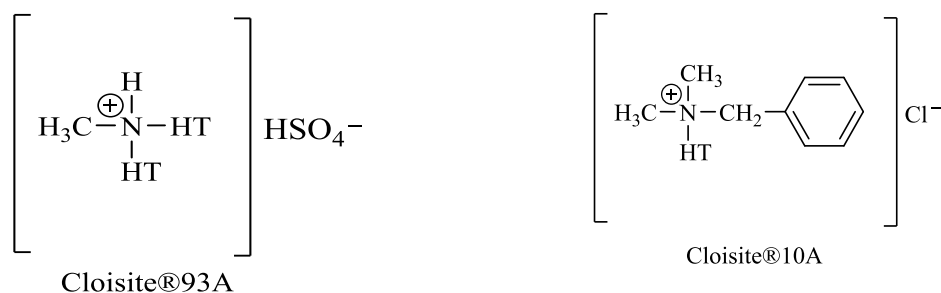


Figura 4. Estructuras de los surfactantes orgánicos en las arcillas modificadas (HT se refiere a una cadena hidrogenada de carbonos: 65 % C₁₈; 30 % C₁₆, 5 % C₁₄).

2.2 Preparación de los nanocompuestos

Los nanocompuestos EA/MMT se prepararon a través de la técnica de polimerización en masa. Las arcillas se secaron por 24 h. a 80 °C antes de ser mezcladas. El oligómero epóxico (DGEBA) y las arcillas MMT fueron dispersadas en concentraciones de 1, 2 y 3 % p/p empleando agitación mecánica por 2 h. La mezcla se entrecruzó con el agente de curado MCDEA en un horno de convección forzada a 170 °C por 3 h. [24]. Por otra parte, el modificante termoplástico se mezcló previamente con el DGEBA para la preparación de los nanocompuestos EA/MMT/PEG y posteriormente se adicionaron las arcillas. Luego, las probetas son sometidas a un proceso de poscurado a 250 °C durante 1 h para completar su conversión máxima y optimizar sus propiedades. Las condiciones de entrecruzamiento con el PEG son similares a las descritas anteriormente para los sistemas EA/MMT.

2.3 Métodos de análisis y caracterización

Las arcillas y los nanocompuestos se caracterizaron a través de XRD empleando un equipo Rigaku Miniflex II a una velocidad de escaneo de 2 °/min, ángulo de paso de 0.02° (2θ) en el intervalo 2° a 70° (2θ), con radiación CuKα (λ=1.54 Å), monocromada (Cu/30 KV/15 mA).

Los espectros FTIR de arcillas y los nanocompuestos fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker Alpha Platinum empleando un sistema de reflexión atenuada (ATR) para analizar las muestras sólidas, resolución de 1 cm⁻¹ y un promedio de 100 escaneos en el intervalo de los 4000 - 500 cm⁻¹.

Las condiciones de degradación se obtuvieron por TGA en un equipo Q-50 de TA Instruments, empleando muestras de ±10 mg, rampas de

calentamiento de 10 °C/min de 25 °C a 900 °C de acuerdo a la norma ASTM E-1131 y atmosfera de nitrógeno con flujo de 60 ml/min.

Los ensayos mecánicos de tracción se realizaron en una maquina universal Shimadzu AGX-50kN empleando probetas tipo IV reportadas en la norma ASTM D-638, velocidad de tracción de 10 mm/min, cinco probetas por lote y condiciones de temperatura y humedad ambiente.

Para las imágenes de morfología se empleó un microscopio electrónico de barrido en ambiente (ESEM), marca FEI – Philips XL30TMP, con un voltaje de aceleración de 15 KV y una presión de vapor de agua de 1.2 torr. Las muestras de cada sistema se dispusieron con un capilar de fusión en cantidades de ±2 mg en tapas de DSC y fueron entrecruzadas a las mismas condiciones para la preparación de los nanocompuestos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Espectro FTIR de las arcillas MMT y verificación del entrecruzamiento en el sistema EA

En la Figura 5 se observan los espectros FTIR de las arcillas MMT, donde las nanocargas con modificante orgánico Cloisite®93A y Cloisite®10A mostraron, como era de esperarse, bandas diferentes con respecto a la arcilla inorgánica Cloisite®Na⁺. Además, se puede observar una banda a 3628 cm⁻¹ atribuida a tensión del enlace O-H presente en el silicato y agua, a 1638 cm⁻¹ relacionada a flexión del enlace O-H, a 1040 cm⁻¹ debida a la tensión de los enlaces Si-O-Si presentes en el silicato y una banda a 917 cm⁻¹ (Al-OH-Al) proveniente de deformación de aluminatos [22, 26].

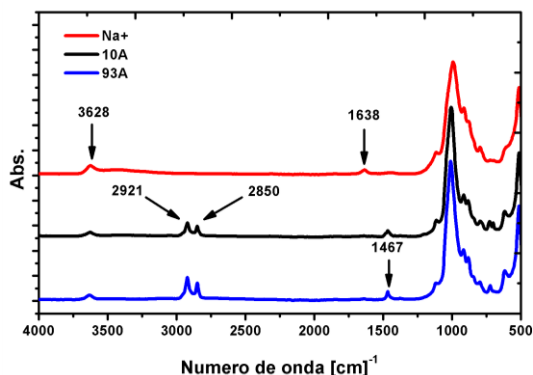


Figura 5. Espectros FTIR de las arcillas MMT.

Sin embargo, se encontraron bandas que estaban presentes en todos los espectros de las arcillas modificadas orgánicamente y que no están presentes en la arcilla Cloisite®Na⁺; estas bandas fueron localizadas a 2921, 2850 y 1467 cm⁻¹ atribuidas a vibraciones del enlace C-H del grupo metileno (tensión asimétrica, tensión simétrica y flexión, respectivamente) presentes en la estructura del surfactante orgánico, corroborando la no existencia de tal especie en la arcilla inorgánica.

La Figura 6 muestra el cambio en el comportamiento de los picos representativos de la diamina MCDEA, el oligómero DGEBA y el polímero termofijo (EA) luego de 3 h. Los picos característicos para el seguimiento de las reacciones de entrecruzamiento fueron en la diamina con la desaparición de los enlaces N-H simétricos y asimétricos a 3450-3350 cm⁻¹.

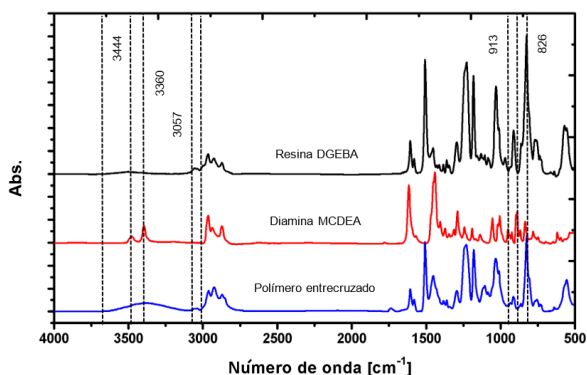


Figura 6. Espectros FTIR, para ilustrar las reacciones de entrecruzamiento, de la diamina MCDEA, el oligómero DGEBA y el polímero termofijo (EA) luego de 3 h.

En el DGEBA se tomó la tensión C-O y C-O-C a 913 y 826 cm⁻¹ respectivamente, la banda característica del grupo oxirano a 913 cm⁻¹ que desaparece en el polímero entrecruzado y la formación de la banda del grupo hidroxilo secundario a 3360 cm⁻¹ debido a la apertura del anillo epoxi [23, 25].

Además, se observaron modos vibracionales del grupo N-H y una banda ancha del grupo hidroxilo en el espectro del polímero entrecruzando, lo que podría indicar reactividad residual del agente de entrecruzamiento y la formación de puentes de hidrogeno entre los oxígenos y los hidrógenos formados por la apertura de los anillos epoxi respectivamente.

3.2 XRD de los nanocompuestos y morfología por ESEM

En las Figuras 7, 8 y 9 se presentan los espectros XRD de las tres arcillas MMT (10A, 93A y Na⁺) y su dispersión en el sistema EA de 1 a 3 % p/p, y en la Tabla 4 se muestra el espaciamiento basal de las nanocargas en función del tipo de modificante orgánico.

En los nanocompuestos, empleando las arcillas Cloisite®10A y Cloisite®93A, no fue posible detectar espaciamiento basal debido a la desaparición del pico característico de la arcilla, esto podría indicar la expansión de las nanocargas por exfoliación en la matriz termofija.

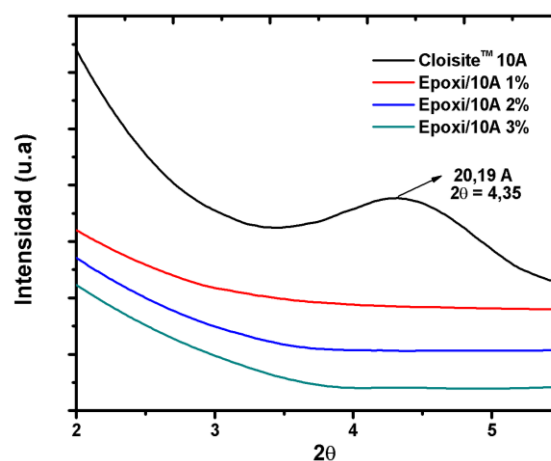


Figura 7. Espectros XRD de la arcilla Cloisite®10A y su dispersión en la matriz EA.

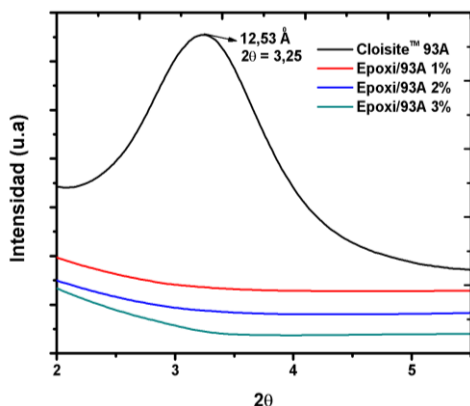


Figura 8. Espectros XRD de la arcilla Cloisite®93A y su dispersión en la matriz EA.

La Figura 9 muestra los resultados de XRD para los nanocompuestos con la arcilla inorgánica Cloisite®Na⁺ y se observó que para el sistema con 2 % se presentó un aumento en un rango de la intensidad en un ángulo 2θ = 4 a 9, lo que podría indicar intercalación de las nanocargas o probablemente la formación de un microcompuesto en la matriz epóxica; mientras que los sistemas con 1 y 3 % p/p no variaron.

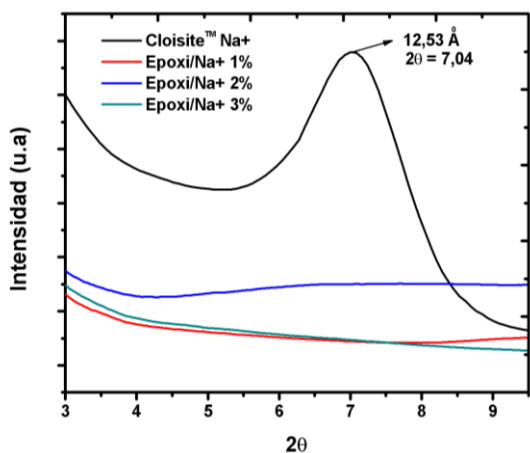


Figura 9. Espectros XRD de la arcilla Cloisite®Na⁺ y su dispersión en la matriz EA.

Tabla 4. Espaciado basal de las arcillas MMT.

Arcilla	Espaciado basal
Cloisite®Na ⁺	12,52 Å
Cloisite®93A	27,32 Å
Cloisite®10A	20,19 Å

En la Figura 10 se muestran los espectros XRD para el PEG y los nanocompuestos EA/MMT/PEG con 3% de arcilla y 10 % p/p de PEG. En el PEG se observan picos característicos de cristalinidad d(001) y d(002) a 4,87 Å y 3,93 Å respectivamente. La región comprendida entre 2θ = 4 a 10 se localiza la región amorfa. Relacionando las áreas de la región cristalina y la región amorfa se obtuvo un porcentaje de cristalinidad de 86 %.

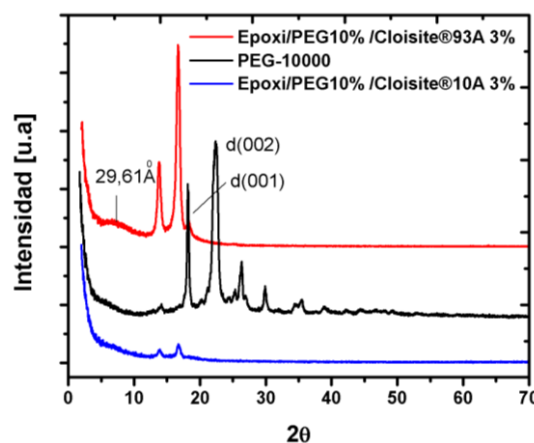
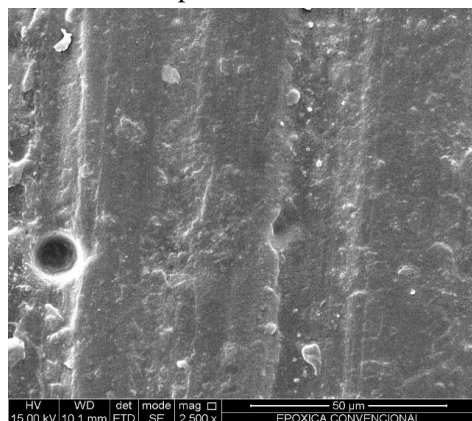


Figura 10. Espectros XRD de los nanocompuestos EA/3%MMT/10%PEG.

El nanocompuesto EA/PEG/MMT con 10 % p/p de modificante termoplástico y 3 % p/p de arcilla Cloisite®93A presentó una aparente cristalización del poliéter, esto debido a la presencia de los picos pronunciados d(001) y d(002) desplazados con respecto al PEG de 6,42 y 5,27 Å. Observaciones similares se presentaron en el nanocompuesto con la arcilla Cloisite®10A y en 29,61 Å se evidenció un pico que probablemente corresponde a la arcilla parcialmente intercalada. Además, se observan dos picos apenas visibles en 6,42 y 5,27 Å, lo que podría indicar la cristalización del poliéter, aunque en menor cantidad, con respecto al sistema con la arcilla Cloisite®93A. En general, el sistema con cristalización más elevada del PEG presentó menor dispersión de la arcilla en la matriz EA y esto podría indicar que el modificante termoplásticos tuvo mayor afinidad con la arcilla al aumentar la interacción por puentes de hidrogeno con el modificante orgánico de la nanocarga.

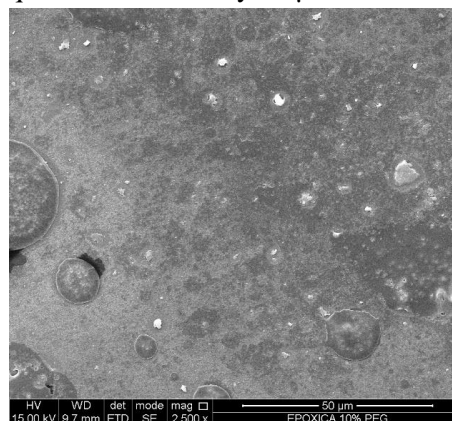
La Figura 11 muestra los resultados por microscopia electrónica de barrido (ESEM) de la matriz epóxica y la mezcla con PEG. En el material termofijo, los

resultados indican poca rugosidad, sin fracturas y con la presencia de pequeños poros, probablemente por incorporación de aire al momento de realizar el entrecruzamiento. Por otra parte, con la evolución



(a)

termodinámica del entrecruzamiento, el modificante termoplástico se separa de la matriz con la formación de núcleos en su morfología con tamaños que oscilan entre 5 y 35 μm .

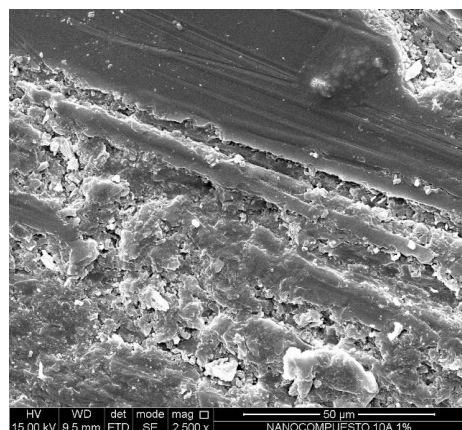


(b)

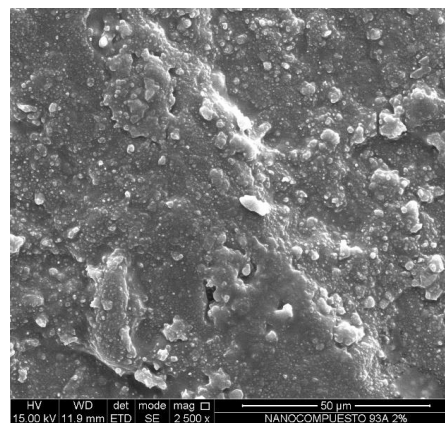
Figura 11. Imagen SEM de (a) EA y (b) EA/10%PEG.

La Figura 12 muestra una imagen del sistema termofijo con MMT y los dos modificantes orgánicos. Debido a la resolución del ESEM no es posible distinguir con claridad la separación de la arcilla formando aglomerados de arcilla sin exfoliar

o la formación de núcleos del termoplástico. Considerando los resultados de XRD, es probable que las dos arcillas con modificante orgánico están exfoliadas en matriz polimérica.



(a)



(b)

Figura 12. Imagen SEM de los nanocompuestos: (a) Cloisite®10A y (b) Cloisite®93A.

3.3 Propiedades mecánicas de tracción de los nanocompuestos

La Tabla 5 muestra los resultados y desviación estándar de los ensayos mecánicos de tracción del material entrecruzado, polímero termofijo con

modificante termoplástico y nanocompuestos. Se pudo evidenciar mejor desempeño de las formulaciones considerando la adición del PEG y la MMT, comparado con el sistema EA. Para cada lote se ensayaron cinco probetas.

Tabla 5. Propiedades mecánicas de tracción de los nanocompuestos.

Sistema	τ^c (MPa)	γ (GPa)	F (N)	ε (%)
EA	41,8 (2,94) ^d	8,6 (0,035)	902,3 (35,23)	4,7 (0,14)
EA/PEG ^a	72,7 (3,25)	4,5 (0,048)	1015,6 (43,89)	16,1 (0,21)
EA/MMT1 ^b 1%	68,4 (2,27)	8,4 (0,112)	1231,5 (45,57)	8,1 (0,23)
EA/MMT1 2%	54,6 (1,86)	7,7 (0,130)	982,9 (51,23)	9,5 (0,20)
EA/MMT1 3%	65,8 (2,58)	8,3 (0,064)	1185,3 (48,54)	7,8 (0,23)
EA/MMT2 ^b 1%	43,7 (1,64)	7,8 (0,071)	787,8 (38,74)	5,5 (0,21)
EA/MMT2 2%	42,7 (0,97)	7,8 (0,062)	769,6 (33,27)	5,4 (0,08)
EA/MMT2 3%	44,0 (2,45)	7,0 (0,079)	793,4 (43,12)	6,2 (0,39)
EA/MMT3 ^b 1%	54,0 (2,14)	7,4 (0,123)	972,9 (39,80)	7,2 (0,34)
EA/MMT3 2%	50,1 (3,01)	6,9 (0,087)	901,6 (44,74)	7,2 (0,23)
EA/MMT3 3%	55,5 (1,87)	6,7 (0,103)	1000,6 (51,23)	8,2 (0,25)
EA/PEG/MMT2	42,5 (3,05)	5,9 (0,145)	765,0 (47,87)	7,1 (0,28)
EA/PEG/MMT3	48,6 (2,67)	6,6 (0,098)	875,5 (39,62)	7,3 (0,32)

a: PEG al 10% p/p; b: MMT1, Cloisite®Na⁺; MMT2, Cloisite®93A; MMT3, Cloisite®10A
 c: τ , esfuerzo máximo; γ , módulo de Young; F, fuerza máxima; ε , deformación máxima
 d: desviación estándar (entre paréntesis)

En la Figura 13 se muestra una comparación del esfuerzo máximo en la matriz EA, con las MMT, el PEG y se obtuvo que los modificantes mejoraron el esfuerzo entre un 20 y 30 %. La arcilla Cloisite®Na⁺ otorgó las mejores propiedades de tracción y esto podría indicar que el tamaño del oligómero y la diamina son lo suficientemente pequeños para ingresar a la galería interlamilar de la nanocarga y lograr la exfoliación de la MMT en la matriz EA. En el caso de las arcillas con modificación orgánica, las propiedades como el esfuerzo y la fuerza máxima mejoran, pero en menor grado, con respecto a la Cloisite®Na⁺. Esto podría indicar que el surfactante de las arcillas actúa en cierta medida como barrera para la incorporación de los agentes reactivos en la galería interlamilar. En el caso de la arcilla Cloisite®93A, estas propiedades mecánicas no superaron el 5 % con respecto a la matriz EA, esto podría relacionarse a un impedimento en la dispersión por fuerzas intermoleculares de tipo Van Der Walls. Por otra parte, la modificación con el PEG en los nanocompuestos mejoró las propiedades de tracción en aquellos sistemas con menor grado de cristalización del termoplástico, lo que podría indicar que la fragilidad del nanocompuesto aumenta con la organización molecular cristalina del termoplástico.

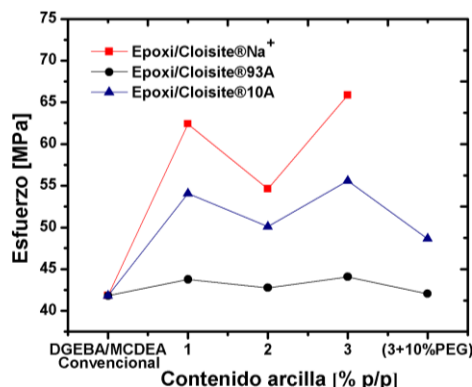


Figura 13. Esfuerzo de los nanocompuestos EA/MMT/PEG y EA/MMT (las desviaciones estándares se pueden apreciar en la Tabla 5).

En la Figura 14 se presenta el comportamiento del módulo de Young con respecto a la cantidad de arcilla incorporada. Es claro que la disminución del módulo, relacionado a la dureza, está directamente asociado a la cantidad incorporada de arcilla, incluso si se compara con el modulo del sistema al incorporar el modificante PEG y las arcillas reduce la ductilidad del material.

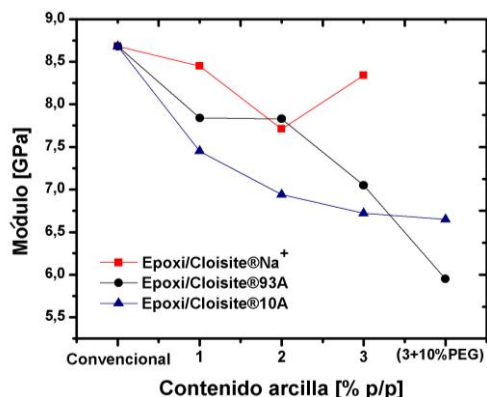


Figura 14. Módulo de Young de los nanocompuestos EA/MMT/PEG y EA/MMT (las desviaciones estándares se pueden apreciar en la Tabla 5).

En la Figura 15 se presenta la curva esfuerzo vs. deformación obtenida para los sistemas EA y EA/PEG, en donde se puede apreciar que el modificante termoplástico le otorgó al material mayor deformación y esfuerzo antes de la falla, y el comportamiento de la curva podría indicar mayor plasticidad. Por otra parte, se pudo apreciar que el módulo disminuyó cerca de un 50 % por la adición de PEG, mientras que la deformación aumentó del 4,73 % al 16,13 % para el sistema EA y EA/PEG respectivamente.

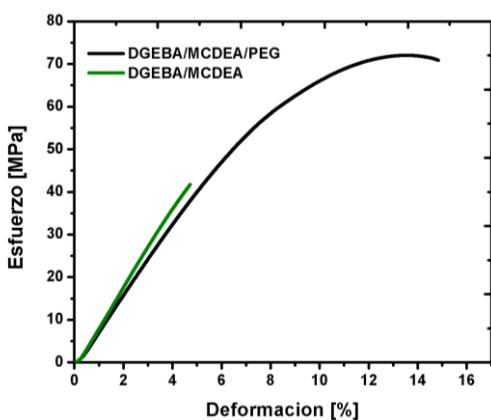


Figura 15. Curva esfuerzo vs deformación para el sistema EA: DGEBA/MCDEA y DGEBA/MCDEA/PEG (las desviaciones estándares se pueden apreciar en la Tabla 5).

3.4 Propiedades térmicas de degradación de los nanocompuestos

En la Tabla 6 y Figura 16 se presentan los resultados obtenidos en los análisis por termogravimetría para diferentes sistemas empleando Cloisite93®A y Cloisite®10A. Los termogramas de descomposición para las muestras entrecruzadas indican cambios

similares hasta 350 °C con baja pérdida de masa y por encima de los 375 °C empiezan las condiciones de degradación. Por otra parte, la máxima pérdida de masa se mantuvo en un intervalo entre los 402 y 412 °C, lo que podría indicar que las nanocargas no afectan significativamente la velocidad de degradación.

Tabla 6. Propiedades térmicas de los nanocompuestos con Cloisite®93A y Cloisite®10A.

Sistema	$T_{d5\%}$ (°C) ^c	T_P (°C) ^d	Cenizas (%) ^e
EA	380,0	408,0	10,3
EA/MM1 1%	375,9	410,6	10,1
EA/MM1 2%	363,3	406,9	11,2
EA/MM1 3%	367,3	406,3	11,2
EA/PEG ^b /MM1 3%	362,2	412,3	10,6
EA/PEG ^b /MM2 3%	368,0	412,3	11,6

- a: MM1, Cloisite®93A; MM2, Cloisite®10A
- b: PEG: polietilenglicol al 10% p/p
- c: $T_{d5\%}$: temperatura al 5 % de pérdida de masa;
- d: T_P : temperatura a tasa máxima de pérdida de peso.
- e: porcentaje de masa residual a 750°C

En el caso de los sistemas con la arcilla Cloisite®93A, con 1 % p/p mostró mejor estabilidad térmica respecto a los sistemas con 2 y 3 % p/p, y 5 °C por debajo de la matriz EA. Los materiales con el modificante PEG mostraron una pérdida de estabilidad entre 12 °C y 18 °C, lo que podría indicar que el termoplástico reduce la densidad de entrecruzamiento al actuar como un diluyente del sistema.

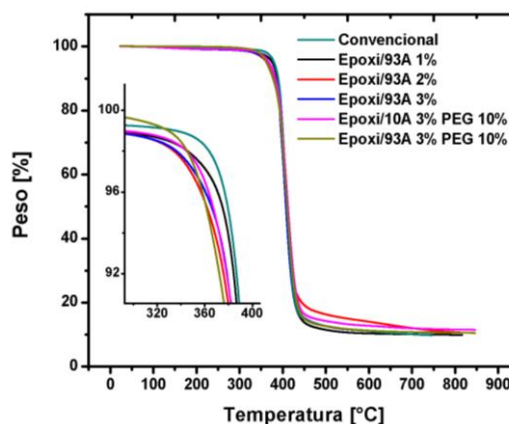


Figura 16. Termogramas TGA de los nanocompuestos EA/MMT/PEG y EA/MMT.

4. CONCLUSIONES

Por medio de FTIR se pudo hacer el seguimiento de la reacción de entrecruzamiento por medio de un análisis de la dinámica en los picos característicos de las aminas en los enlaces simétricos entre 3450 y 3350 cm^{-1} , en la dinámica de los enlaces C-O y C-O-C a 913 y 826 cm^{-1} respectivamente y en la banda característica del grupo epoxi a 913 cm^{-1} . Por otra parte, debido al ataque nucleofílico de las aminas primarias o secundarias sobre los terminales epoxi se forman grupos hidroxilo que tienen una banda característica en 3360 cm^{-1} y podrían servir para el seguimiento de la reacción de curado.

Para los sistemas estudiados se encontró que la cantidad de arcilla no afecta significativamente el módulo de Young del nanocompuesto. Pero se pudo evidenciar un aumento en la rigidez con respecto a la matriz polimérica, lo que podría indicar que el oligómero y el agente de entrecruzamiento ingresan a la galería interlaminar de la nanocarga facilitando la exfoliación de la MMT y mejorando la cohesión entre la nanocarga y la matriz EA. Por otra parte, el modificante termoplástico disminuye la rigidez del material por efecto del grado de cristalización en el nanocompuesto, pero le podría otorgar al material mayor deformación y esfuerzo máximo antes de su falla comparado al termofijo sin modificante.

La dispersión de la arcilla inorgánica Cloisite®Na⁺ mejora las propiedades de tracción con respecto a la matriz EA, sin embargo, las arcillas con modificación orgánica también los hicieron, pero en menor medida, lo que podría indicar que el surfactante de las nanocargas Cloisite®93A y Cloisite®10A disminuyen la interacción entre el material termofijo y la arcilla.

Los ensayos de XRD indican que no hay presencia de picos característicos de cristalinidad cuando se emplean las arcillas con modificante orgánico, lo que podría indicar que en los nanocompuestos la arcilla presentó exfoliación, probablemente por la afinidad del tensoactivo con el material polimérico y en las micrografías no se evidencia claramente la presencia de microcompuestos. Por otra parte, el XRD de los nanocompuestos con la arcilla sin modificante muestran que probablemente la exfoliación se dio por la posibilidad de acceso al espaciado interlaminar, más que por la afinidad con la matriz polimérica. Además, la restricción en la movilidad debido la evolución del entrecruzamiento y el efecto diluyente del

modificante termoplástico es un factor que posiblemente afecta la distribución de la arcilla en el material.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos, Laboratorio de Física del Plasma, Laboratorio de Materiales Nanoestructurados y Dirección de Investigaciones (DIMA) de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.

6. REFERENCIAS

- [1]. Sinha R, Okamoto M. Prog. Polym. Sci. 2003; 28 (11): 1539-1641.
- [2]. Manias E, Touny A, Wu L, Strawhecker K, Lu B, Chung T. Chem. Mater. 2001; 13(10): 3516-3523.
- [3]. Cervantes J, Cauich J, Vázquez H, Garfias L, Paul D. Thermochim. Acta. 2007; 457 (1-2): 92-102.
- [4]. Hanley H, Muzny C, Ho D, Glinka C, Manias E. Int. J. Thermophys. 2001; 22 (5): 1435-1448.
- [5]. Wang S, Hu Y, Zhongkai Q, Wang Z, Chen Z, Fan W. Mater. Lett. 2003; 57 (18): 2675-2678.
- [6]. Bhiwankar N, Weiss R. Polymer. 2006; 47 (19): 6684-6691.
- [7]. Liang Z, Yin J. J. Appl. Polym. Sci. 2003; 90 (7): 857-1863.
- [8]. Erceg M, Jozić D, Banovac I, Perinović S, Bernstorff S. Thermochim. Acta. 2014; 579: 86-92.
- [9]. Nassar N, Utracki L, Kamal M. Int. Polym. Process. 2005; 20 (4): 423-431.
- [10]. Tomić M, Dunjić B, Nikolić M. Appl Clay Sci. 2018; 154 (2018): 52-63.
- [11]. Wiyantoko B, Lail J, Kurniawati P, Purbaningtias T. AIP Conf. Proc. 2017; 1823 (1): 0200761-0200769.
- [12]. Ahmad M, Gharayebi Y, Salit M, Hussein M, Shameli K. Int. J. Mol. Sci. 2011; 12 (9): 6040-6050.
- [13]. Zapata P, Quijada R, Retuer J, Moncada E. J. Chil. Chem. Soc. 2008; 5 (1): 1369-1371.
- [14]. Xu Q, Wang C, Wang B, Chen Y, Wang H. RSC Advances. 2017; 7 (53): 33477-33485.

- [15]. Kherroub D, Belbachir M, Lamouri S, Bouhadjar L, Chikh K. *Orient. J. Chem.* 2013; 29 (4): 1429-1436.
- [16]. Huang P, Ye L. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 2016; 29 (1): 58-73.
- [17]. Asensio M, Herrero M, Núñez K, Pastor J, Merino J. *Rev. Asoc. Española de Mat. Comp.* 2017; 2 (1): 135-140.
- [18]. Park C, Ounaies Z. *Chem. Phys. Lett.* 2002; 364 (3-4): 4-6.
- [19]. Mustapha R, Razak A, Abdul R, Nidayah S. *Material Today: Proceedings.* 2018; 5: 21964-21972.
- [20]. Fakhreddini S, Torabi M, Taheri F. *J. Mater. Res. Technol.* 2021; 15: 5375-5395.
- [21]. Edwards G, Halley P, Kerven G, Martin D. *Thermochim. Acta.* 2005; 429 (1): 13-18.
- [22]. Bora M, Ganguli J, Dutta D. *Thermochim. Acta.* 2000; 346 (1-2): 169-175.
- [23]. Dhanapal D, Srinivasan A, Ramalingam N. *Silicon.* 2018; 10 (2): 537-546.
- [24]. Mesa F, Cuellar A, Perilla J, Vargas C. *Ingeniare. Rev. Chil. Ing.* 2013; 21(3): 414-423.
- [25]. Cuellar A, Mesa F, Valencia C. *Ingeniare. Rev. Chil. Ing.* 2022; 30(1): 82-93.
- [26]. Cuellar A, Mesa F, Perilla J, Vargas C. *Dyna.* 2010; 77(164):39-44

7. MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES

FABIO MESA es Ph.D. en Ingeniería – Ingeniería Química (Universidad Nacional de Colombia). M.Sc. en Ingeniería – Ingeniería Química (Universidad Nacional de Colombia). Ingeniero Químico (Universidad Nacional de Colombia). Actualmente, es Profesor Asociado del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia (Manizales - Colombia). Integrante del grupo de investigación en Polímeros y Materiales Compuestos. Su investigación se enfoca en poliuretanos, mezclas de polímeros y materiales termofijos. (ORCID: 0009-0007-0910-5131).

ALEXANDER LUNA recibió el título de M.Sc. en Ingeniería - Ingeniería Química (Universidad Nacional de Colombia) en 2020 bajo la dirección de los doctores Cuellar y Mesa. Especialista en Ingeniería Ambiental – Área Sanitaria (Universidad Nacional de Colombia). Ingeniero Químico (Universidad Nacional de Colombia). Actualmente, es profesor del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad ECCI (Bogotá - Colombia). Su investigación se enfoca polímeros, procesos industriales y tratamiento de aguas. (ORCID: 0009-0008-4291-0893).

ALNEIRA CUELLAR es Ph.D. en Ingeniería – Ingeniería Química (Universidad Nacional de Colombia). M.Sc. en Ingeniería – Ingeniería Química (Universidad Nacional de Colombia). Ingeniera Química (Universidad Nacional de Colombia). Actualmente, es Profesora Asociada del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia (Manizales - Colombia). Líder del grupo de investigación en Polímeros y Materiales Compuestos. Coordinadora del Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos (Universidad Nacional de Colombia sede Manizales). Su investigación está dirigida hacia la obtención poliuretanos, poliuretanos-urea, mezclas de polímeros, materiales termofijos y recuperación de materias primas con enfoque de economía circular. (ORCID: 0009-0002-9173-4466).