

Relación Estructura, Propiedades Térmicas y de Barrera en Nanocompuestos de epóxica/poliamida/nanoarcilla

L. Baquerizo¹, C. Perugachi¹, C Paredes¹, P Tripaldi², A. Rigail^{1,*}

¹Área de Materiales y Procesos de Transformación / Facultad de Ingeniería Mecánica y Ciencias de la Producción
Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL)

Km. 30.5 Vía Perimetral, Guayaquil - Ecuador

²Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del Azuay

^{1,*}arigail@espol.edu.ec

Resumen

Las resinas epóxicas son ampliamente utilizadas en el área de compuestos y recubrimientos protectores. Con el fin de incrementar sus propiedades mecánicas y de barrera, estas resinas están siendo utilizadas en la elaboración de Nanocompuestos con la inserción de refuerzos llamados nanoarcillas, que tienen relativa facilidad para dispersarse en la matriz polimérica a nivel molecular. Se busca optimizar la concentración de dicho refuerzo y comprobar la funcionalidad de Nanoarcillas desarrolladas localmente. El presente trabajo desarrolla la elaboración de Nanocompuestos a base de Resinas Epóxicas (DEGPA) curadas con Poliamidas, reforzadas con dos tipos de organoarcillas tratadas con sales de alquilamonio, la primera importada cuyo nombre es Cloisite 30B y la segunda elaborada con NanoEspol. Se fabricaron 3 Nanocompuestos con cada Nanoarcilla a una concentración de 1, 5 y 10%, además de un compuesto sin refuerzos. Se realizó caracterización de las muestras por TGA y FTIR. Las mezclas incluyendo NanoEspol tienen mejor estabilidad térmica inicial hasta 412°C. Las mejores propiedades de barrera se obtuvieron con 5% de Cloisite 30.

Palabras Claves: Resinas Epóxicas, Poliamida, Nanocompuesto, Nanoarcilla, TGA, FTIR

Abstract

The epoxy resins are widely used in the area of protective coatings. In order to increase their mechanical and barrier properties, these resins are used in developing Nanocomposites by inserting reinforcements called nanoclays, which are not difficult to disperse in the polymer matrix at molecular level. This work seeks to optimize the concentration of the reinforcement, and verify the functionality of Nanoclays developed locally. This paper develops the elaboration of Nanocomposites based in Epoxy resins (DEGPA) cured with Polyamides, reinforced with two types of organoclays treated with alkylammonium salts, the first one is an imported clay named Cloisite 30B and the second one was produced by the ESPOL and called NanoEspol. 3 Nanocomposites were produced with each organoclay at a concentration of 1, 5 and 10%, besides a compound without reinforcements. We performed characterization of the samples by FTIR, TGA; also we found their barrier properties. The thermal stability up to 412 °C was increased in the Nanocomposites. The best barrier properties were obtained with 5% of Cloisite 30B.

Key Words: Epoxy Resins, Polyamide, Nanocomposite, Nanoclay, TGA, FTIR.

1. Introducción

Las resinas epóxicas han sido ampliamente utilizadas en el campo de los compuestos y recubrimientos protectores. En los últimos años ha crecido el interés en mejorar los compuestos con la inclusión de nanopartículas, obteniéndose nanocompuestos. El desarrollo de estos nanocompuestos se ha visto incrementado por notable mejoramiento de propiedades a las resinas epóxicas. Sin embargo su aplicación ha estado dirigida a la industria aeroespacial o para aplicaciones de alto rendimiento. El uso de arcillas modificadas orgánicamente ha sido utilizado extensivamente en el desarrollo de nanocompuestos. Se ha demostrado que

la inserción de estos refuerzos disminuye su absorción de agua [2], e incrementan su estabilidad térmica [3], resistencia a la corrosión [2, 4] y características mecánicas [5]. Sin embargo, las características de las arcillas y el tipo de agente modificador orgánico tienen un papel importante en la dispersión en la matriz polimérica y en las propiedades mecánicas o de barrera del nanocompuesto. El tipo de Nanoarcilla más utilizado en investigaciones es la montmorillonita tratada con sales de alquilamonio. La estructura de las sales de alquilamonio le proporciona el carácter organofílico y habilidad para que las placas individuales de silicatos se dispersen dentro de la

Recibido: Junio, 2008

Aceptado: Agosto, 2008

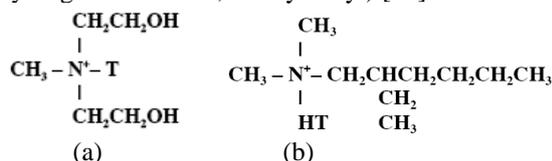
matriz epóxica. En investigaciones nuestras anteriores [2] y otros autores [3-10] se comprobaron que las nanoarcillas mejoran las propiedades mecánicas, térmicas, reológicas y barrera en sistemas epóxicos/aminas, pero existen muchos factores que afectan las propiedades finales de nanocompuestos de epóxica/amina/nanoarcilla.

La resina epóxica utilizada es de peso molecular medio, usado normalmente en la fabricación de pinturas epóxicas. En trabajos anteriores con nanocompuestos de epóxicos curados con poliamida se obtuvo mejor resistencia a la corrosión, resistencia al rayado comparadas con curadores similares en sistemas curados en poliether aminas [2]. En esta investigación se busca encontrar la concentración óptima de nanoarcillas para incrementar su estabilidad térmica y propiedades de barrera a la humedad, las cuáles son muy importantes en sistema epóxicos. Además se quiere comprobar la funcionalidad de organoarcillas desarrolladas en la ESPOL en un sistema epóxica/poliamida comercial. Es por esto que las muestras elaboradas fueron primeramente caracterizadas por TGA y FTIR, para encontrar su estabilidad térmica y estructura molecular respectivamente; posteriormente se obtuvieron sus propiedades de barrera mediante ensayos de Absorción y Difusión de Humedad.

2. Procedimiento Experimental

2.1 Materiales

La resina epóxica utilizada fue un diglycidyl éter de Bisfenol A (DGEBA), donada por Pintuco, de nombre comercial Andepox 954, con un peso de equivalente epóxico de 475-575 y 30% de solventes. Agente curador de Poliamida también donado por Pintuco, de nombre Versamid 115I73, con peso de equivalente de amina de 198 y 27% de solventes. Se utilizaron dos organoarcillas: a) Nanoarcilla tipo montmorillonita Cloisite 30B, modificada con sales de amonio cuaternario (2MT2EtOT, methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl); b) Nanoarcilla tipo montmorillonita llamada NanoEspol, desarrollada por la ESPOL, tratada con sales de amonio cuaternario (dimetil dehydrogenated tallow, 2-ethylhexyl) [16]



Donde HT es Tallow hidrogenado y T es Talow: ~65% C18, ~30% C16, ~5% C14. Anión: cloruro

Figura 1. Estructura de sal cuaternario amonio para a) Cloisite 30B y b) NanoEspol

2.2 Preparación de Nanocompuestos Epóxico-Arcilla

Se realizaron 6 mezclas de Nanocompuestos dependiendo del tipo de organoarcilla y de su concentración. A continuación se puede apreciar una tabla con los códigos utilizados.

Tabla 1. Compuestos fabricados

Código	Nanoarcilla	Concentración
CT	-	0%
NCA1	Cloisite 30B	1%
NCA2	Cloisite 30B	5%
NCA3	Cloisite 30B	10%
NCB1	NanoEspol	1%
NCB2	NanoEspol	5%
NCB3	NanoEspol	10%

De forma general llamamos NCA a los Nanocompuestos elaborados con Cloisite 30B y NCB a los fabricados con NanoEspol.

Los Nanocompuestos fueron elaborados siguiendo procedimientos obtenidos en investigaciones previas [2]. Para producir las películas se siguió norma ASTM D823 y se aplicaron las muestras sobre placas de acero y láminas de polietileno siguiendo procedimientos descritos por el autor [2].

El curado total se realizó en una cámara metálica en ambiente controlado con desecante en su interior.

2.2.1 Caracterización y Evaluación de los nanocompuestos

Mediciones de luz infrarroja fueron realizadas utilizando un espectrofotómetro Thermo Scientific Nicolet IR100. Se determinó la estabilidad térmica mediante Termobalanza marca Linseis L81-II.

La absorción y difusión de humedad se determinó siguiendo los procedimientos de la norma ASTM 5229. Se elaboraron películas de 40 mm x 83 mm, teniendo un espesor de 55 μm . Sin embargo para los cálculos de difusión se utilizaron los espesores reales de cada película. Fueron secadas a 85°C por 2 días y posteriormente pesadas con una aproximación de 0.0001g. Las pruebas se realizaron por triplicado, siguiendo las recomendaciones de la norma. Se almacenaron las muestras en un recipiente a 40°C y 82% de humedad relativa y fueron pesadas cada 10 minutos por 50 minutos, luego después de 1.5, 3, 13 horas y finalmente cada 24 horas por 2 días.

Varios autores han encontrado que el comportamiento de difusividad de la humedad en sistemas epóxicos cumple la segunda ley de Fick de difusión [12], [13].

Para la difusión en una dimensión a través de una placa infinita la segunda ley de Fick es expresada como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

Siendo C la concentración de sustancia en difusión (agua), t el tiempo, D el coeficiente de Difusión y x la longitud. Esta relación puede ser simplificada:

$$\frac{Mt}{M_\infty} = \frac{4}{h\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt} \quad (2)$$

Siendo M_t la masa ganada en el tiempo transcurrido t , M_∞ la cantidad de agua absorbida hasta saturarse y h el espesor del material. De esta forma se elaborarán graficas absorción de humedad (%) versus $t^{1/2}$. También se graficará Mt/M_∞ versus $t^{1/2}/h$, para poder calcular la constante de Difusividad D como se muestra a continuación (14):

$$D = \frac{\pi}{16} \left(\frac{Mt / M_\infty}{\sqrt{t / h}} \right) \quad (3)$$

De donde $\left(\frac{Mt / M_\infty}{\sqrt{t / h}} \right)$ es la pendiente de la parte lineal del gráfico descrito en el párrafo anterior.

3. Resultados y Discusión

3.1 Análisis de Composición química

En la Figura 2 se observa el espectro IR de las organoarcillas Cloisite 30B y NanoEspol. El espectro de la arcilla NanoEspol sin tratamiento ha sido asignada por et al Morales A [20]. Se observa las siguientes diferencias: a las 3417 cm^{-1} una mayor presencia de grupos OH, mayor Absorbancia de los grupos Al-OH en la banda aproximada de 916 cm^{-1} . En la NanoEspol y Cloisite se observa entre 690 y 800 cm^{-1} picos característicos del cuarzo o Si-O [21]. En este análisis espectral, las bandas CH_2 y CH_3 también pueden estar combinadas con ciertas bandas de las arcillas y puede confundir la asignación de ciertos grupos. Por ejemplo, se puede observar oscilaciones de CH_2 a una banda aproximada de 770 cm^{-1} .

En la Figura 3 se puede apreciar el espectro de la epóxica curada con la poliamida con sus bandas características. Los sistemas epoxicas/aminas han sido extensivamente estudiados mediante la técnica FTIR. [23]. En la tabla 2 se muestra una posible asignación de los componentes de las bandas o picos del sistema epóxico/poliamida sin ninguna nanoarcilla.

Los sistemas incluyendo las nanoarcillas fueron similares a este espectro mostrado en la Figura 2. Sin embargo se observaron diferencias, tal como se muestra en las Figuras 2 y 3. Las bandas de estas arcillas han sido investigadas previamente [20] y sus valores coinciden con los valores del sistema

epóxico/poliamida. Las diferencias más notorias se encuentran en números de onda inferiores a 700 cm^{-1} como se puede apreciar en las Figuras 4 y 5 para los Nanocompuestos fabricados con Cloisite 30B y NanoEspol, respectivamente.

En la Figura 4 se observa absorciones aproximadas en las bandas 635 , 523 y 464 cm^{-1} . Klorprogge et al [21] asigna la banda 635 cm^{-1} a la deformación Si-O-Al, la banda 523 cm^{-1} correspondería al doblamiento Si-O-Al y la banda 464 cm^{-1} correspondería al doblamiento Si-O. El espesor de esta figura corresponde a los nanocompuestos NCA.

En la Figura 5 no se observa cambios en la intensidad en las bandas anteriores. Sin embargo, se observa una banda en 471 cm^{-1} que corresponde a doblamiento de Si-O [21,22]. Esta banda es de intensidad inferior a la banda 464 cm^{-1} de la Figura 4. Esta diferencia permite determinar una menor cantidad de SiO_2 , entonces inferior presencia de los minerales cuarzo o feldespato de la NanoEspol comparada con la Cloisite 30B.

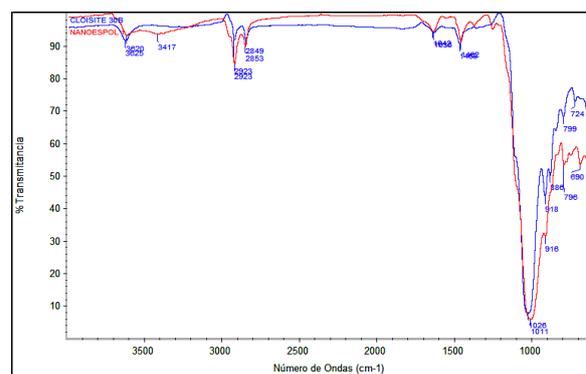


Figura 2. Espectros IR de Cloisite 30B y NanoEspol

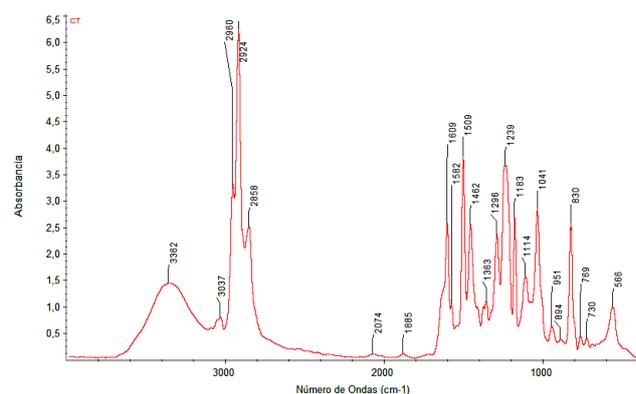


Figura 3. Espectros de infrarrojo de absorción del sistema epoxy/poliamida (CT)

Tabla 2. Análisis de los componentes de las bandas del sistema CT epoxi/poliamida [17, 18,19]

Número de Onda (cm ⁻¹)	Asignación tentativa
3362	Estiramiento de grupos OH+NH ₂ + NH
3037	Estiramiento grupo CH de los anillos aromáticos
2924- 2858	Estiramiento grupos C-H, CH ₂ y CH ₃
1609-1582-1509	Estiramiento de grupo C=C de Anillos aromáticos
1462	Deformación en plano grupo CH ₂
1239	Estiramiento de grupo C-O-C
1183	Estiramiento de CH de anillos aromáticos
1041	Deformación de grupos CH del anillo aromático
830	Deformación en plano fenol-H
769	Oscilación de grupo CH ₂
566	Deformación de grupo CH

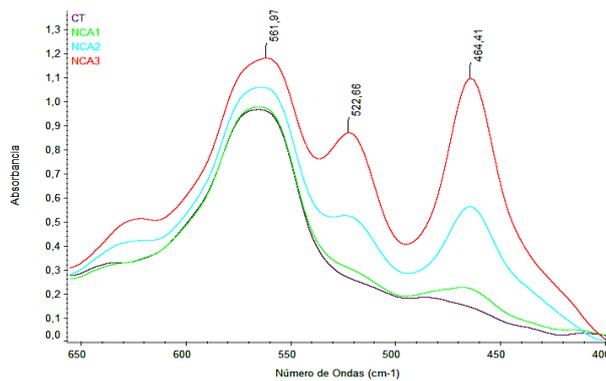


Figura 4. Bandas de absorción a los 561, 522 y 464 cm⁻¹ en los espectrogramas de infrarrojo de los Sistemas CT, NCA1, NCA2 y NCA3.

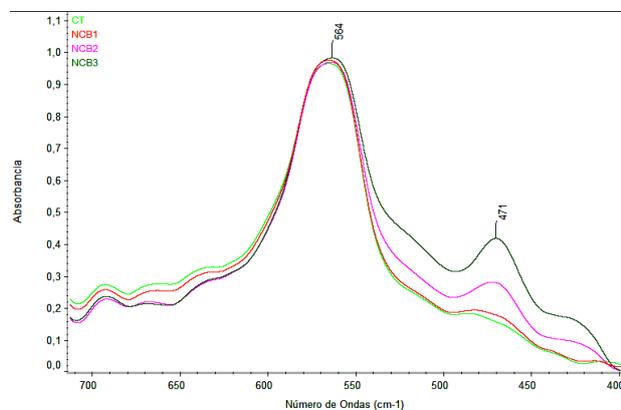


Figura 5. Bandas de Absorbancia a 564 y 471 cm⁻¹ en los espectrogramas de infrarrojo de CT, NCB1, NCB2, NCB3

3.2 Análisis térmico

Ha sido mostrado por otros autores que los termogramas de sistemas epóxicas/aminas/arcillas son muy cercanos a iguales o incluso inferiores a sistemas similares sin adición de organoarcillas [12, 15, 24]. En las Figuras 6 y 7 se puede observar los termogramas de los sistemas CT comparado con los Nanocompuestos NCA y NCB, respectivamente.

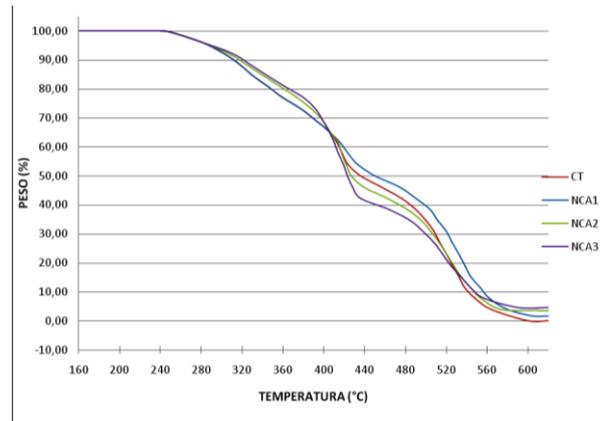


Figura 6. Termograma de los Sistemas CT, NCA1, NCA2 y NCA3

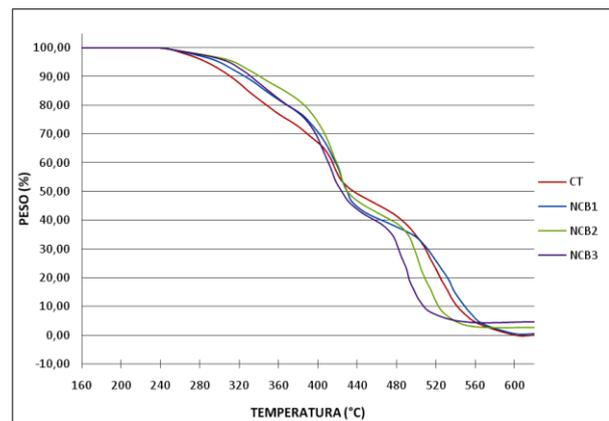


Figura 7. Termograma de los sistemas CT, NCB1, NCB2 y NCB3

En las Figura 6 y 7 se pueden apreciar un comportamiento similar de todas las curvas incluyendo ambas organoarcillas. La estabilidad inicial a 10% de pérdida por peso es mayor en los nanocompuestos con NanoEspol que comparado con los otros sistemas. Estabilidades mayores de organoarcillas con largas cadenas como NanoEspol han sido también observadas en otras investigaciones [26]. A temperaturas iniciales de degradación T_{id} al 10% de pérdida de peso se puede apreciar que los NanoEspol tienen un mejor comportamiento, tal como se muestra en la Figura 8 y Tabla 3. Es posible que a temperaturas de degradación mayores a las mostradas en la Figura 8, el grado de dispersión y grado de curado del sistema sean factores predominantes en la estabilidad térmica de los sistemas en estudio. Realmente existen muchos

factores mencionados por algunos autores en el comportamiento térmico del nanocompuesto: el grado de dispersión de la organoarcilla, grado de curado del sistema, largo de las cadenas de alquilamonio de la arcilla tratada, temperatura de transición vítrea (T_g) [15, 19, 24-26]. La descomposición de sustancias orgánicas se observa entre 240 y 520 °C, luego se ha determinado una dehidrolitacion del aluminio y aproximadamente a 600 °C las curvas se unen y se vuelven horizontales, lo cual indica la presencia de residuos inorgánicos.

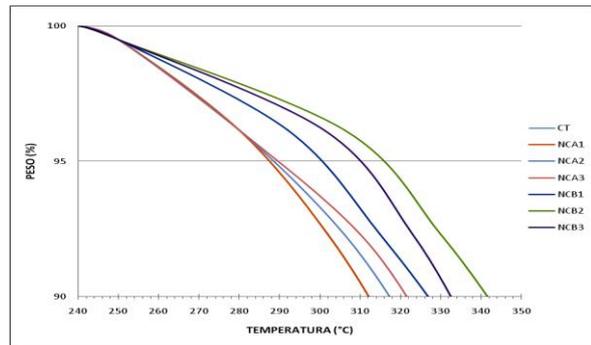


Figura 8. Termograma muestra la T_{id} a 5% y 10% de pérdida de peso

Tabla 3. Temperatura de degradación (T_{id}) a 10% de pérdida de peso.

Sistema	T_{id} (°C) @ 10% peso
CT	289
NCA1	289
NCA2	290
NCA3	292
NCB1	303
NCB2	318
NCB3	313

3.3 Absorción y difusión de humedad

Las Figuras 9 y 10 muestran curvas típicas de absorción de humedad. La absorción y difusión de la humedad a través de un nanocompuesto depende de muchos factores tal como se indicó en el análisis de estabilidad térmica. En esta investigación se puede observar una mayor estabilidad a 5 y 10% con NanoEspol. Es posible que el grado de dispersión sea menor a mayor cantidad de organoarcillas en la matriz polimérica. Adicionalmente se ha demostrado en investigaciones previas influencia del tipo de sal de alquilamonio. A 1, 5 y 10%, la Cloisite 30B tiene una menor absorción de humedad, esto concuerda con estudios anteriores [2].

A mayor cantidad de organoarcilla (10%) la difusión entre la amina y epoxi decrece durante el curado, por lo tanto el grado de dispersión y curado del sistema disminuye. Estos efectos son mayores que cuando el sistema no tiene arcillas. Por tal motivo las mejores eficiencias de absorción y difusión de humedad son

obtenidas a bajas proporciones. En esta investigación se utilizaron resinas con solventes, y su evaporación puede incrementar el denominado “volumen libre”, esto causaría una disminución de las propiedades de barrera. Respecto a la sal de alquilamonio es posible que exista una atracción de las moléculas de agua alrededor de las partículas de arcilla, sobretodo cuando estas no se encuentran fuertemente adheridas a la matriz. En la Figura 11 se muestra la comparación de las difusividades de la humedad en los Sistemas CT y NCs. Se puede apreciar que contenidos de 5% de organoarcillas tienen menores coeficientes de difusión en estos sistemas epóxicos/aminas.

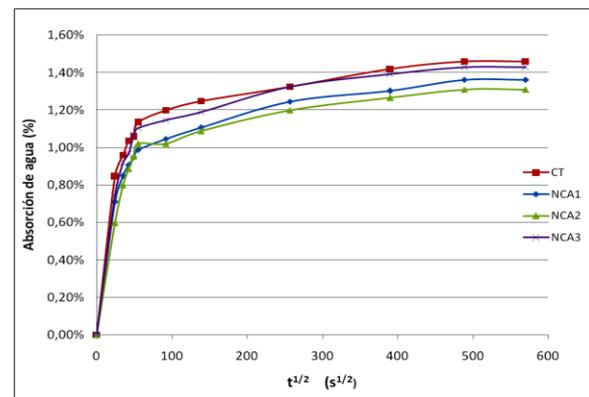


Figura 9. Gráficos absorción de humedad (%) vs raíz cuadrada del tiempo ($s^{1/2}$) para NCA

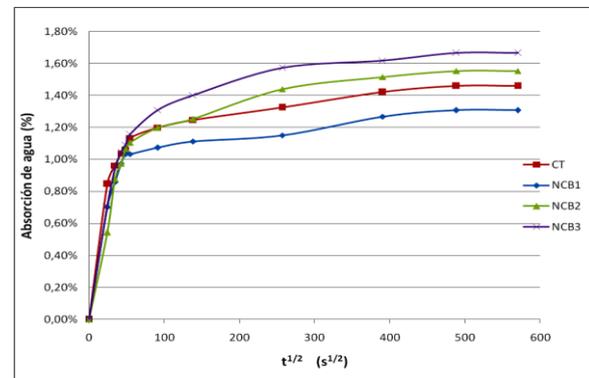


Figura 10. Gráficos absorción de humedad (%) vs raíz cuadrada del tiempo ($s^{1/2}$) para NCB

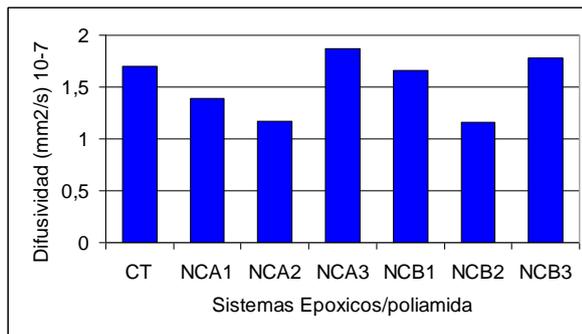


Figura 11. Variación de la difusividad de la humedad en los sistemas

4. Conclusiones

Los espectros de infrarrojo revelan la presencia mayor de Si-O en la Cloisite 30B comparada con NanoEspol. Las bandas de infrarrojo de las arcillas son de bajas intensidades comparadas con los grupos presentes en el espectro del sistema epoxi/poliamida/organoarcilla. La adición de organoarcillas incrementó la estabilidad térmica inicial de los nanocompuestos hasta aproximadamente 400°C, luego del cual se degradaban con mayor rapidez. Hasta esta temperatura, se observó mayor estabilidad térmica inicial con los nanocompuestos elaborados con NanoEspol. La Cloisite 30B otorgó mejores propiedades de barrera a los nanocompuestos. El tipo de organoarcilla y su tratamiento organofílico tiene incidencia en las propiedades térmicas y de barrera de un sistema epóxico/poliamida

5. Agradecimientos

Se agradece a la Dra. Cecilia Paredes e Ing. Rodrigo Perugachi por el suministro de las nanoarcillas locales, a la compañía PINTUCO a través del Ing. Antonio Vasconcellos por sus comentarios y donación de las resinas utilizadas, al Dr. Piero Tripaldi de la Universidad del Azuay por facilitarnos el uso de sus equipos de TGA y FT-IR.

6. Referencias

[1]. Okada A., Kawasumi M., Usuki A., Kojima Y., Kurauchi T., Kamigaito O., *Mater Res Soc Proc*, 1990.

[2]. Aguilar E., Rigail-Cedeño A. Propiedades Anticorrosivas de un recubrimiento nanocompuesto de epóxica/amina/nanoarcillas. *Revista Tecnológica ESPOL*, Vol. 19, N. 1, 125-132, (Octubre, 2006)

[3]. Camino G., Tartaglione G., Frache., Manferti C., Costa G., Thermal and combustion behavior of layered silicate-epoxy nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability* 90 (2),2005, 354-362

[4]. Bagherzadeh M.R., Mahdavi F., Preparation of epoxy – clay nanocomposite and investigation on its anti-corrosive behavior in epoxy coating, *Progress in Organic Coatings*, 60 (2), 2007, 117-120

[5]. Lan T., Pinnavia T., Clay Reinforced Epoxy Nanocomposites, *Chemistry Material*, 1994, 2218.

[6]. Suprakas Sinha Ray, Masami Okamoto, Polymer layered silicate Nanocomposites: a review from preparation to processing, *Progress in Polymer Science*, 28 (11), 2003, 1539-1641

[7]. Hyun Park J., Jana S., Mechanism of Exfoliation of Nanoclay Particles in Epoxy-Clay Nanocomposites, 2002, pág. 2761.

[8]. Ratna D., Manoj N. R., Varley R., Singh Raman R. K., Simon G., Clay-reinforced epoxy Nanocomposites, *Polymer International*, 2003, pág 1404.

[9]. C. Chen, M Khobaib, D Curliss. Epoxy layered-silicate nanocomposite. *Progress in Organic Coatings*, 2003, 47, 376-383

[10]. Brown J, Curliss D, Vaia R, Thermoset-Layered Silicate Nanocomposites. *Quaternary Ammonium Montmorillonite with Primary Diamine Cured Epoxies Chemistry Material*, 2000, pág 3376-3384

[11]. P. LeBaron, Z. Wang, T. Pinnavaia Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science*, 1999, 15, 11-19

[12]. Becker O., Varley R., Simon G., Thermal stability and water uptake of high performance epoxy layered silicate Nanocomposites, *European Polymer Journal* 40, 2004 187-195

[13]. Kim J., Hu C., Woo R., Sham M., Moisture barrier characteristics of organoclays-epoxy Nanocomposites, *Composite Science and Technology* 65, 2005, 805-613

[14]. Carrasco F, Pages Thermal degradation and stability of epoxy nanocomposite: Influence of montmorillonite content and cure temperature, *Polymer Degradation and Stability* 93, 2008, 1000-1007

[15]. Nigan V, Setua D, Mathur G, Kar K, *Journal of Applied Polymer Science* 93, 2004, 2201-2210

[16]. Perugachi R., “Modificación a nivel nanomolecular de las Propiedades de las Arcillas pertenecientes al grupo Ancón de la Península de Santa Elena (PSE)” (Tesis, Facultad de Ingeniería Mecánica y Ciencias de la Producción, Escuela Superior Politécnica del Litoral, 2006)

[17]. Rajagopalan G, Immordino K, Gillespie J, McKnight S. Diffusion and reaction of epoxy and amine in polysulfone studied using Fourier transform infrared spectroscopy: experimental results. *Polymer*(41)7, 2000, 2591-2602

[18]. George G, Casch G, Rintoul L, Cure Monitoring of Aerospace Epoxy Resins and Prepregs by Fourier Transformed Infrared Emission

- Spectroscopy, *Polymer International*, 41 (2), 1995, 169-182
- [19]. Rigail-Cedeño A, Sung C, Fluorescence and IR characterization of epoxy cured with aliphatic amines, *Polymer* 46 (22), 2005, 9378-9394
- [20]. Morales Ana C, Fortes A, Mendes, J, Carrion P Estado del Arte de la Bentonita de la Provincia del Guayas y su proyección a la península de Santa Elena, Ecuador, *Revista Tecnológica* 17 (1), 2004, 246-256
- [21]. Klopogge J, Hickey L, Frost R, The effect of increasing layer charge on the infrared absorption spectra of synthetic beidellites, *Journal of Materials Science Letters*, 19, 2000, 1131-1134
- [22]. Stathi P, Litina K, Gournis D, Giannopoulos T, Deligiannakis Y Physicochemical study of novel organoclays as heavy ion adsorbents for environmental remediation. *Journal of Colloid and Interface Science* 316, 2007, 298-309
- [23]. Poisson N, Lachenal G, Sautereau Near- and mid-infrared spectroscopy studies of an epoxy reactive system *Vibrational Spectroscopy* 12, 1996, 237-247
- [24]. Velmurugan R, Mohan T, Room temperature processing of epox-clay nanocomposites, *Journal of Materials Science* 39, 2004, 7333-7339
- [25]. Gu A, Liang G, Thermal degradation behaviour and kinetic analysis of epoxy/montmorillonite nanocomposites *Polymer Degradation and Stability* 80, 2003, 383-391
- [26]. Xie W, Gao Z, Pan W-P, Hunter D, Singh A, Vaia R, Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite *Chemistry Material* 13, 2001, 2979-2990