



VNIVERSITAT
DE VALÈNCIA

FACULTAT DE QUÍMICA

DEPARTAMENT DE QUÍMICA FÍSICA

INSTITUT DE CIÈNCIA DELS MATERIALS

**MATERIALES NANOESTRUCTURADOS A BASE
DE RESINAS EPOXI MODIFICADAS CON
FILOSILICATOS**

Memoria que presenta

Lorena Solar Moya

Para optar al grado de

Doctora en Ciencias Químicas

Directora de la Tesis: Dra. Clara M Gómez Clari

Programa de Doctorado: Química Física Aplicada 315B

Valencia, Octubre 2015



VNIVERSITAT
DE VALÈNCIA



ICMUV
INSTITUT DE CIÈNCIA
DELS MATERIALS de la
Universitat de València

D^a. Clara M. Gómez Clari, Catedrática del Departament de Química-Física de la Universitat de València

CERTIFICA:

Que el trabajo que presenta Dña. Lorena Solar Moya en esta memoria bajo el título "MATERIALES NANOESTRUCTURADOS A BASE DE RESINAS EPOXI MODIFICADAS CON FILOSILICATOS" ha sido realizado bajo mi dirección en el Departament de Química-Física y en el Institut de Ciència dels Materials de la Universitat de València.

Y para que así conste, a efectos de su presentación para optar al título de Grado de Doctor en Ciencias Químicas, expido la presente, que firmo a 3 de Octubre de 2015.

Dra. Clara M Gómez Clari

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecerle a la Dr. Clara Gómez su ayuda y su confianza prestada desde el inicio de esta tesis hasta la fecha; pues debido a cuestiones de trabajo la tesis no se presentó en su momento y gracias a su apoyo aquí se expone este trabajo de tantos años de esfuerzo.

Agradezco al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de la beca FPI a cargo del proyecto MAT2002-03485 que ha permitido el desarrollo de la presente tesis.

A todo el Departamento de Química-Física por haberme aceptado para la realización de los cursos de Tercer Ciclo y por la ayuda prestada durante todos estos años.

A todos los compañeros del Instituto de Ciencia de los Materiales de la Universidad de Valencia por el apoyo y buen ambiente de trabajo que allí se ha respirado siempre.

Especialmente a mi familia por tener paciencia durante los días enteros de entrega a este trabajo.

Als meus,

Al que tenen un trocet del meu cor

RESUMEN

En el presente trabajo se ha estudiado la modificación de silicatos laminares del tipo montmorillonita-Na⁺ mediante macromoléculas orgánicas con el objetivo de tener una buena compatibilidad con la matriz epoxi y con ello mejorar sus propiedades mecánicas. Para ello, se han sintetizado varias moléculas orgánicas a partir de aminas y se han incorporado diferentes grupos funcionales. Se ha estudiado así mismo la dispersión de las diferentes nanopartículas en la matriz y la influencia que supone su adición en el curado de una resina epoxi.

El trabajo se ha estructurado en tres partes diferenciadas. En primer lugar, se presenta una breve introducción a los nanocompuestos poliméricos pasando desde la definición y propiedades de las resinas epoxi y su curado, estructura y propiedades de los filosilicatos y la evolución en los últimos años de los Nanocompuestos Epoxi/Montmorillonita.

El segundo capítulo recoge dos trabajos que se centran en la estructura y propiedades de los silicatos modificados orgánicamente (SLMO), y su interacción con una matriz del tipo epoxi, a través del estudio de las dispersiones Epoxi/Montmorillonita. El primer trabajo, estudia la dependencia sobre la galería interlaminares de montmorillonitas modificadas con la longitud de moléculas rígidas tipo lineales. En el segundo trabajo, se han estudiado dispersiones de nanopartículas de montmorillonita organofílica en una resina epoxi. Se han determinado las propiedades viscoelásticas de las nanodispersiones en función de la concentración de organoarcilla y la temperatura.

El tercer capítulo se compone de dos trabajos que estudian las propiedades finales de los nanocompuestos Epoxi/Montmorillonita. El tercero de los trabajos de investigación que se incluye en este capítulo, investiga el efecto del modificador presente en la arcilla, y su concentración en la reacción de curado; así

como la dependencia con la temperatura empleada en la polimerización mediante medidas dieléctricas y reológicas. Por último, en el cuarto trabajo se estudian las propiedades mecánicas en flexión y resistencia a la fractura de nanocompuestos sintetizados teniendo en cuenta el grado de dispersión alcanzado.

La presente tesis doctoral se compone de cuatro trabajos de investigación originales que se citan a continuación:

1. **Lorena Solar**, Rodrigo Navarro, Clara Gómez and Helmut Reineke, Layer spacing of montmorillonites modified with rigid rods. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2007**, 7, 1-6.
2. **Lorena Solar**, Andrés Nohales, Rafael Muñoz-Espí, Daniel López, Clara M. Gómez, Viscoelastic behaviour of epoxy prepolymer/organophilic montmorillonite dispersions. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **2008**, 46, 1837-1844.
3. Galder Kortaberria, **Lorena Solar**, Andres. Jimeno, Elena. Serrano, Clara Gómez and Iñaki Mondragon, Curing of an epoxy resin modified with nanoclay monitored by dielectric spectroscopy and rheological measurements. *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, 102, 5927-5933.
4. **Lorena Solar**, Rafael Muñoz-Espí, Clara M. Gómez, Synthesis and properties of amine-cured epoxy/organophilic layered silicate nanocomposites. *Journal of Composite Interfaces*, **2009**, 16, 157-173.

Otros trabajos:

1. Iñaki Mondragón, **Lorena Solar**, Ileana B. Recalde, Clara M. Gomez, Cure kinetics of a cobalt catalysed dicyanate ester monomer in air and argon atmospheres from DSC data. *Thermochimica Acta*, **2004**, 417, 19-26.

2. Iolanda Porcar, **Lorena Solar**, Concepción abad, Clara M. Gomez, Agustín Campos, Preferential solvation of poly(methyl methacrylate) and a bisphenol A diglycidyl ether by size-exclusion chromatography. Journal of Chromatography A, **2004**, 1031, 117-123.
3. Andrés Nohales, **Lorena Solar**, Iolanda Porcar, Claudia Ines Vallo, Clara M. Gomez, Morphology, flexural, and thermal properties of sepiolite modified epoxy resins with different curing agents. European Polymer Journal, **2006**, 42, 3093-3101.
4. Iñaki Mondragon, **Lorena Solar**, Andrés Nohales, Claudia Ines Vallo, Clara M. Gomez, Properties and estructure of cyanate ester/polysulfone/nanocomposites. Polymer, **2006**, 47, 3401-3409.
5. Francisco Torrens, **Lorena Solar**, Victoria Puchol, Julio Latorre, Concepción Abad, Agustín Campos, Incorporation of silica nanospherical particles into epoxy-amine crosslinked materials. Polymer and Polymer Composites, **2008**, 16, 139-151.

ÍNDICE

	Pág.
1. Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Resinas Epoxi.....	3
1.1.1 Curado de Resinas Epoxi.....	4
1.2 Estructura y Propiedades de los Filosilicatos.....	8
1.3 Nanocompuestos Epoxi-Montmorillonita.....	12
1.4 Referencias.....	18
2. Capítulo 2. Organosilicatos Laminares.....	23
2.1 Estructura y Propiedades de los Silicatos Laminares Modificados Orgánicamente (<i>SLMO</i>).....	25
2.1.1 Estudio de la estructura de las Arcillas.....	29
2.2 Estabilidad de las dispersiones Epoxi/Montmorillonita.....	31
2.2.1 Estudio de las dispersiones por Epoxi /Montmorillonita por Difracción de Rayos X.....	35
2.2.2 Estudio de las dispersiones Epoxi/Montmorillonita mediante análisis Reológico.....	37
2.3 Objetivos.....	45
2.4 Referencias.....	45
<i>Layer Spacing of Montmorillonites modified with Rigid Rods</i>	51
<i>Viscoelastic Behaviour of Epoxy Prepolymer/Organophilic Montmorillonite Dispersions</i>	69

3. Capítulo 3. Nanocompuestos.....	91
3.1 Curado de Nanocompuestos Epoxi/Montmorillonita.....	94
3.1.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	96
3.1.2 Espectroscopía Dieléctrica.....	102
3.1.3 Reología del curado.....	104
3.2 Propiedades Mecánicas de los Nanocompuestos	
Epoxi/Montmorillonita.....	107
3.2.1 Tipos de fractura.....	111
3.2.2 Mecanismos de deformación.....	111
3.2.3 Definición de tenacidad.....	112
3.3 Objetivos.....	113
3.4 Referencias.....	114
<i>Curing of an epoxy resin modified with nanoclay monitored by dielectric</i>	
<i>Spectroscopy and rheological measurements.....</i>	119
<i>Synthesis and properties of amine-cured epoxy/organophilic layered</i>	
<i>silicate nanocomposites.....</i>	139
4. Conclusiones.....	165

Capítulo 1
INTRODUCCIÓN

1.1 Resinas Epoxi

En la década de 1930 Pierre Castan en Suiza, y Sylvian Greenlee en EE.UU, sintetizaron, de forma independiente, la resina epoxi producto de una reacción entre epiclorohidrina y bisfenol-A. Pocos años después, en 1946, se introdujo su producción industrial en el mercado. Desde entonces, su uso se ha extendido de forma considerable. La gran variedad de aplicaciones de las resinas epoxi incluye el área de los recubrimientos, la electrónica, la industria aeronáutica, e infraestructuras civiles, así como fabricación de instrumentos y diversos utensilios en la industria química. Debido a su baja densidad, alrededor de 1.3 g/cm^3 , buena adhesión y propiedades mecánicas, las resinas epoxi se han convertido en un prometedor material para aplicaciones de alto rendimiento en la industria del transporte, generalmente, en forma de materiales compuestos utilizando fibras o estructuras laminares. En la industria aeroespacial, los materiales *epoxi-compuestos* pueden encontrarse en varias partes del cuerpo y estructura de aviones militares o de uso civil [1,2] En los últimos años, los diversos estudios realizados señalan una mejora y mayor diversificación de las propiedades de los polímeros, dentro de la industria aeroespacial, a través de la dispersión de cargas de tamaño nanométrico en la matriz epoxi. Un gran número de proyectos académicos e industriales han investigado la posibilidad de conseguir una mejora de las propiedades de las resinas epoxi tomando como estrategia la síntesis de nanocompuestos [3-4].

Las resinas epoxi químicamente son termoestables, con estructura de red tridimensional entrecruzada. El término “resina epoxi” hace referencia al prepolímero y a su correspondiente sistema curado o totalmente entrecruzado. El monómero, de bajo peso molecular, debe contener más de un grupo epoxi por molécula, para que el material final quede totalmente entrecruzado. El 95% de las resinas epoxi provienen de la reacción entre la epiclorohidrina (ECH) y el difenilpropano (también conocido como bisfenol-A). La síntesis del diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA) se muestra en la Figura 1.1 de forma simplificada [5,6] El grupo

oxirano o epoxi es un grupo altamente tensionado y, por lo tanto, puede reaccionar con un iniciador o endurecedor para dar una red tridimensional estable. En función del monómero epoxi, del endurecedor y de las condiciones de curado se pueden obtener resinas epoxi con distintas propiedades entre las que destacan: alta ductilidad, tenacidad, resistencia al calor, excelentes propiedades eléctricas, elevada resistencia química, gran poder de adhesión, [5,6] etc. Además, desde el punto de vista medioambiental, no liberan subproducto del curado.

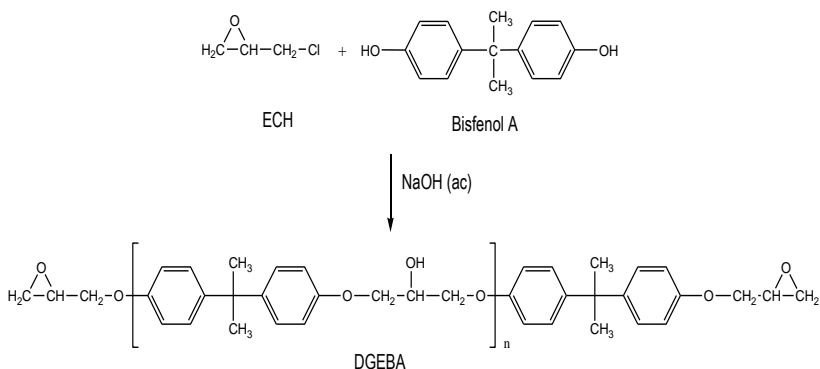


Figura 1.1. Reacción entre el Bisfenol-A y la epiclorhidrina para obtener DGEBA

1.1.1 Curado de Resinas Epoxi

Las resinas epoxi pueden entrecruzarse a través de una reacción de polimerización mediante un endurecedor a temperatura ambiente o a elevadas temperaturas (reacción latente).

Los agentes de curado utilizados a temperatura ambiente son habitualmente aminas alifáticas, mientras que para curados a altas temperaturas se requieren aminas aromáticas y anhídridos ácidos. Además, se utilizan un gran número de agentes de curado de diversos tipos como aminas polifuncionales, ácidos carboxílicos polibásicos, mercaptanos y endurecedores de tipo inorgánico. Dependiendo de cuál de todos ellos utilizemos tendremos diferentes propiedades en el material final para aplicaciones diversas. En general, los sistemas curados a altas temperaturas poseen mejores propiedades de resistencia, rigidez y

temperatura de transición vítrea más alta, que los sistemas curados a temperatura ambiente.

En la Figura 1.2 se ilustra la reacción simplificada de curado de una resina epoxi utilizando una amina como endurecedor [7]. En primer lugar los dos grupos funcionales diferentes reaccionan formando un polímero lineal ramificado (reacción I). La adición de una amina primaria a un grupo epoxi provoca la formación de un grupo hidroxilo y una amina secundaria, la cual continúa reaccionando hasta que los grupos de las aminas primarias se agoten. La reacción II muestra la interacción de las aminas secundarias con los grupos epoxi, dando como producto una estructura entrecruzada en tres dimensiones. Una de las reacciones más comunes que tienen lugar es la eterificación (reacción III). Esta reacción tiene lugar cuando el grupo hidroxilo creado al abrirse el anillo epoxi como consecuencia de la adición de una amina, catalizada por aminas terciarias. La extensión en la que tiene lugar la reacción de eterificación durante el curado depende de la estructura e interacciones químicas entre la resina y el endurecedor, así como de las condiciones de curado. Una forma de estudiar si se da el fenómeno de eterificación es mediante espectroscopia infrarroja. Será indicativo de ausencia de eterificación el hecho de que la suma de grupos epoxi e hidroxilo se mantenga constante a lo largo de la reacción [8-9]. Así las reacciones de los grupos epoxi con aminas primarias y secundarias conllevan la apertura del anillo epoxi para dar un hidroxilo. Si son estas las únicas reacciones, la suma de grupos epoxi e hidroxilo no cambiara, de lo contrario la suma acarreará un descenso en el espectro de infrarrojo. La velocidad de reacción de eterificación depende de la naturaleza de la amina utilizada porque esta condiciona la temperatura de curado [6,10].

Otro fenómeno interesante que tiene efecto sobre la adición de grupos amina y epoxi es el efecto catalítico que pueden tener los grupos hidroxilo creados en la reacción. Pueden formar puentes de hidrogeno con los grupos amina y epoxi incrementando su reactividad, mostrando un efecto catalítico [9,11].

De esta forma, el curado se describe mediante dos mecanismos, según citan Riccardi y Williams: uno autocatalítico (catalizado por hidroxilos presentes en la resina epoxi y los creados) y el no-catalítico, identificado como reacción de segundo orden [9-12].

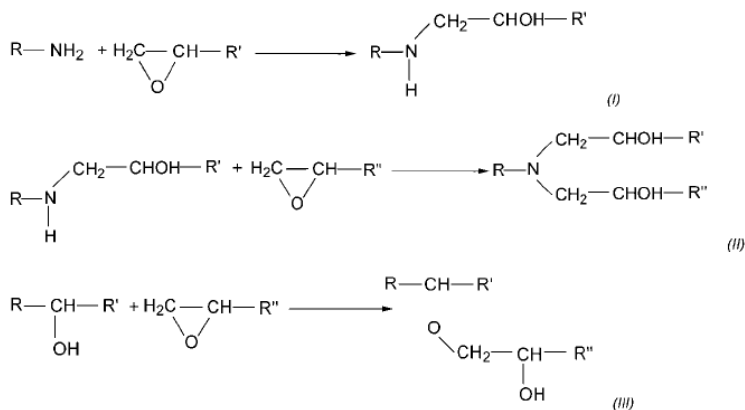


Figura 1.2. Los tres tipos de reacciones durante el curado de una resina epoxi con una amina- (I) adición de una amina primaria a un grupo epoxi, (II) adición de una amina secundaria a un grupo epoxi, (III) eterificación.

Los diferentes estados en el curado de un polímero termoestable, como una resina epoxi, pueden recogerse en un diagrama transformación-tiempo-temperatura (TTT), Figura 1.3. En el proceso de curado de una resina epoxi, en función de la temperatura y del grado de curado, se pueden distinguir cuatro estados físicos. Cada uno de ellos está relacionado con un comportamiento reológico: estado líquido, estado vítreo sin gelificar, estado sol/gel y estado vítreo gelificado. El paso de un estado a otro da lugar a las transiciones conocidas como gelificación y vitrificación.

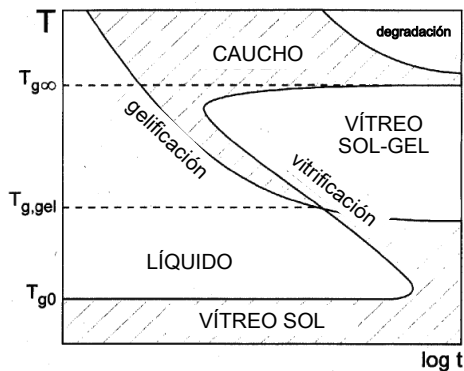


Figura 1.3. Diagrama transformación-tiempo-temperatura (TTT).

La gelificación, corresponde, a nivel molecular, a la incipiente formación de moléculas ramificadas y reticuladas de un peso molecular que tiende a infinito, insolubles e infusibles. Cuando la gelificación ocurre, el sistema pasa de líquido a un gel covalentemente entrecruzado. Este fenómeno se asocia a un brusco aumento de la viscosidad. Desde el punto de vista teórico, el punto de gel se ha descrito mediante predicciones de la teoría clásica de la polimerización desarrollada por Flory [13] hasta la geometría fractal moderna [14] y la teoría de percolación [15]. Estas teorías han aportado diversas explicaciones para esta transición crítica. La teoría de Flory es incompleta, porque no contempla la formación de anillos, lo que implica que la masa del conjunto fractal aumenta como la cuarta potencia del tamaño, lo que no es realista. La teoría de Percolación permite la formación de anillos, o ciclos cerrados, por lo que no predice una densidad divergente para el conjunto fractal. La validez de la teoría de percolación reside en su capacidad de predecir el comportamiento de ciertas propiedades físicas cerca del punto de gelificación (módulo elástico, viscosidad, tamaño medio de cluster, distribución de tamaños de cluster, fracción de volumen del gel, etc...) utilizando leyes de escala gobernadas por exponentes críticos. La geometría fractal se basa en una estructura invariante con la escala (una parte es estructuralmente idéntica al total) y muestra un descenso en la densidad con el aumento de tamaño de los agregados. Los

objetos fractales vienen caracterizados por su dimensión fractal, D , que se define a partir de la masa y la superficie fractales por las relaciones siguientes [13-15]:

$$M \sim R^{D_m} \quad S \sim R^{D_s} \quad [1.1]$$

dónde M y S son la masa y la superficie del objeto, y R su tamaño medio. La masa y la superficie fractales nunca pueden encontrarse en la misma escala de longitud. Por lo tanto, D_m toma valores entre 1 y 3, pero no valores enteros que corresponderían a la dimensión euclídea. Estos valores vienen desde $D_m = 1-1,5$ que correspondería a un polímero lineal alargado, pasando por $D_m = 1,5-2,25$ para polímeros ramificados y dendríticos, hasta cúmulos densos, con $D_m \sim 3$. Por otro lado, los valores de D_s se incrementan desde $D_s \sim 2$ para una superficie suave hasta $D_s \sim 3$ para una superficie rugosa.

Por otro lado, la vitrificación se produce cuando el grado de reticulación del sistema avanza y produce una elevación de la temperatura de transición vítrea, T_g , que en un momento determinado se hace igual a la temperatura de curado. Ello hace pasar al mismo a un estado llamado vítreo, en el cual la movilidad de las cadenas moleculares va a estar obstaculizada, pasando a ser los factores físicos los que controlen las reacciones moleculares a partir de este punto. Los polímeros termoestables no presentan vitrificación si son sometidos a un curado isotérmo a una temperatura mayor que la $T_{g\infty}$.

1.2. Estructura y Propiedades de los Filosilicatos

Los filosilicatos comúnmente utilizados en la preparación de nanocompuestos polímeros pertenecen a la familia de silicatos 2:1 laminares o filosilicatos. La unidad estructural básica de los filosilicatos son tetraedros de silicio y oxígeno $(SiO)_4^{4-}$. Dichos tetraedros se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula $(Si_2O_5)^{2-}$ (capa tetraédrica), que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En

ellas, los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. El silicio tetraédrico puede estar sustituido, en parte, por Al^{3+} o Fe^{3+} . Estas sustituciones isomórficas dan lugar a cargas libres. Los oxígenos del cuarto vértice del tetraedro (oxígenos sin compartir u oxígenos apicales), se dirigen perpendicularmente a la capa y forman parte de una capa octaédrica adyacente, formada por octaedros de grupos OH^- que se unen compartiendo las aristas. Los cationes de la capa octaédrica son, generalmente, Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} o Fe^{3+} y más raramente Li, Cr, Mn, Ni, Cu o Zn. El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encuentran sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales), y por grupos $(\text{OH})^-$ de la capa octaédrica, de forma que, en este plano, quede un $(\text{OH})^-$ en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los $(\text{OH})^-$ son reemplazados por los oxígenos de los tetraedros. Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica más octaédrica, denominándose bilaminares, 1:1, ó T:O; o bien por tres láminas: una octaédrica y dos tetraédricas y se denominan trilaminares, 2:1 ó T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina lámina. El espesor de una lámina es aproximadamente 1 nm y las dimensiones laterales de éstas pueden variar desde 30 nm a varias micras, dependiendo del silicato laminar en particular, Figura 1.4.

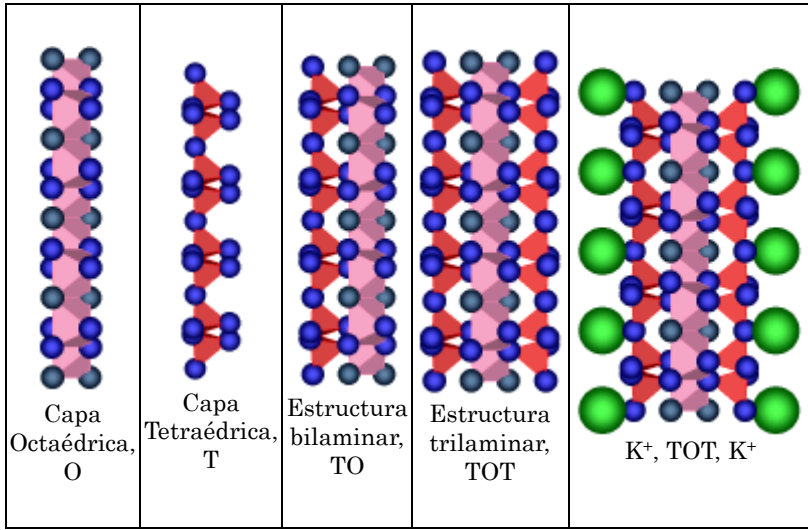


Figura 1.4. Estructura ideal de un filossilicato 2:1 dioctaédrico (montmorillonita), donde rosa = Al^{3+} , azul = O^{2-} , azul grisáceo = OH^- y verde= K^+

Los filossilicatos se clasifican atendiendo a que sean bilaminares o trilaminares y dioctaédricos o trioctaédricos [22], a la vez que cada grupo tiene una carga laminar característica, Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Clasificación de los Filossilicatos

	DIOCTAÉDRICOS		TRIOCTAÉDRICOS		CARGA
T :O	Grupo de la Caolinita		Grupo de la Serpentina		
T:O:T	Pirofilita		Talco		
	Grupo de las Esmeclitas	Montmorillonita	Grupo de las Esmeclitas	Saponita	0,2-0,6
		Beidellita		Hectorita	
		Nontronita		Estevensita	
	Grupo de las Vermiculitas				0,6-0,8
Illitas				0,9	
Grupo de las Micas	Moscovita	Grupo de las Micas	Biotita	1	
	Paragonita		Flogopita		
			Lepidolita		
T:O:T:O	Grupo de las Cloritas				
	Paligorskita		Sepiolita		

Las esmeclitas, a su vez, se clasifican en función de la carga, Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Clasificación de las esmectitas en función de la carga

	Dioctaédricas	Trioctaédricas
Carga tetraédrica	Beidellita Nontronita (Fe)	Saponita
Carga octaédrica	Montmorillonita	Estevensita Hectorita (F,Li)

La mayor parte de las propiedades físico-químicas de las arcillas derivan de su morfología laminar (filosilicatos) y pequeño tamaño de partícula (inferior a 2 micras), así como de las sustituciones isomórficas en las láminas que dan lugar a la aparición de carga en las mismas. Los dos primeros factores conjugados producen, por una parte, un valor elevado de la superficie específica de estos materiales, y a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello, pueden interactuar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, entre los que el más importante es el agua. Las consecuencias inmediatas son el comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido y el hinchamiento o "*sweling*" con el desarrollo de propiedades reológicas en suspensiones acuosas.

Por otra parte, la existencia de carga en las láminas se compensa con la entrada en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados, por fuerzas de van der Waals y con estado variable de hidratación, que pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada en otros cationes. A esta propiedad se la conoce como capacidad de intercambio catiónico (CEC) y es también la base de multitud de aplicaciones industriales de las arcillas. En la Tabla 1.3 podemos observar los filosilicatos utilizados más comúnmente.

Tabla 1.3. Fórmula química y parámetros característicos de los filossilicatos utilizados más comúnmente.

Filosilicatos 2:1	Fórmula química	CEC (mequiv/100g)	Longitud de lámina(nm)
Montmorillonita	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	110	100-150
Hectorita	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	120	200-300
Saponita	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	86,6	50-60

1.3 Nanocompuestos Epoxi/Montmorillonita

Los nanocompuestos poliméricos son materiales que se caracterizan por la dispersión homogénea de partículas de dimensiones nanométricas (menores de 100 nm) dentro de una matriz polimérica. En los materiales compuestos con un componente inorgánico no nanoestructurado, existe una separación clara a nivel macroscópico entre las fases orgánica e inorgánica y esto lleva consigo que un alto contenido de la carga conduzca a una alta densidad, todo ello en detrimento de las propiedades y de la mejora del compuesto final. Por el contrario, los nanocompuestos poliméricos presentan un importante aumento de las características mecánicas y térmicas de las matrices que como acabamos de decir no se pueden conseguir a partir de los macrocompuestos [19-22].

El uso de cargas nanoestructuradas en los sistemas epoxi es de gran importancia en la investigación de compuestos termoestables. Una de las estrategias más extensamente estudiadas es la incorporación de silicatos laminares dentro de la matriz epoxi. Estos sistemas exhiben una mejora en las propiedades del material cuando son comparados con el polímero virgen o micro- y macro-composites convencionales. Estas mejoras pueden incluir un mayor módulo [16-20], mayor resistencia mecánica y térmica [43-44], disminución de la permeabilidad [45-48] y flammabilidad [49-55], y un aumento en la biodegradabilidad de los polímeros biodegradables [56]. Por otro lado, los estudios teóricos mediante simulaciones han ayudado a comprender mejor los mecanismos que gobiernan estos sistemas [57-61].

Aunque la química de compuestos poliméricos intercalados con silicatos laminares y silicatos laminares sintéticos es ampliamente conocida [27-62], el campo de los nanocompuestos epoxi-silicato ganó importancia en los últimos años. Dos grandes descubrimientos reavivaron el interés de estos materiales: el primero, la aportación del grupo de investigación Toyota sobre nanocompuestos Nailon6/montmorillonita [16], en la que con porcentajes muy pequeños de silicato laminar se alcanzaban importantes mejoras en las propiedades mecánicas y térmicas; y segundo, las observaciones de Vaia y colaboradores [64-70] que hacen posible la mezcla en fase fundida de silicatos laminares en materiales polímeros sin el uso de disolventes orgánicos.

En general, los silicatos laminares tienen un espesor del orden de 1 nm y una elevada relación de aspecto (10-1000). Estas dimensiones crean una mayor área superficial polímero/carga permitiendo un mayor número de interacciones, y por lo tanto una mejor dispersión que los composites convencionales. Dependiendo de la fuerza de estas interacciones interfaciales entre la matriz y el silicato laminar (modificado o no), se pueden formar tres tipos de nanocompuestos desde el punto de vista termodinámico:

a. Nanocompuesto Intercalado: en los nanocompuestos intercalados, la inserción de la matriz polimérica dentro de la estructura del silicato laminar tiene lugar de forma cristalográficamente regular. Los nanocompuestos intercalados contienen varias cadenas de polímero entre sus láminas. Las propiedades de estos composites se parecen típicamente a los materiales cerámicos.

b. Nanocompuesto Floculado: conceptualmente este es lo mismo que nanocompuesto intercalado. Sin embargo, las láminas de silicato floculan algunas veces debido a la interacción borde-borde de los hidroxilos de las láminas de silicato.

c. Nanocompuesto Exfoliado: en los nanocompuestos exfoliados, las láminas individuales están separadas en la matriz polimérica con una distancia promedio

que depende del porcentaje de carga. Generalmente, el porcentaje de silicato laminar de un nanocompuesto exfoliado es más pequeña que el de uno intercalado.

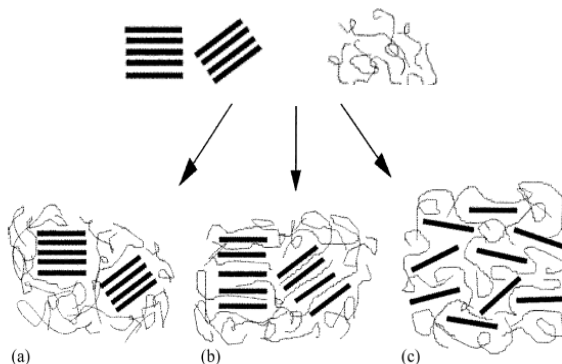


Figura 1.5. Esquema ilustrativo de los tres tipos de nanocompuestos: a) composite convencional, b) nanocompuesto intercalado, c) nanocompuesto exfoliado.

Es relativamente complicado conseguir una completa exfoliación de las láminas de esmectitas dentro de una matriz polimérica, debido a la fuerte atracción electroestática entre las láminas del silicato y los cationes entre las capas [71-77]. En la Figura 1.5 se muestra la evolución en la estructura de una composite convencional, Figura 1.5 a), hasta la estructura de una nanocompuesto exfoliado donde la matriz separa completamente las láminas de organosilicato, Figura 1.5 B) y c). La exfoliación de un silicato laminar en una matriz polimérica requiere la fuerza suficiente para vencer la fuerza eléctrica de atracción entre las cargas negativas de las láminas del silicato y los cationes interlaminares, Figura 1.6.

Giannelis y col. [55, 64] revelan que la velocidad de polimerización dentro de las láminas de silicato no tiene que ser muy superior a la velocidad fuera de las láminas o *extra-galería*, porque esto puede llevar a una fase segregada del polímero y a la formación de estructuras que no se puedan procesar. Por otra parte, Pinnavaia y col. [73-77], encontraron que la polimerización dentro de las láminas o *galerías* y la exfoliación de las láminas de silicato podían controlarse, en parte,

utilizando cationes hidrofóbicos de alquilamonio que fueran lo suficientemente ácidos para catalizar el proceso de polimerización [78-82].

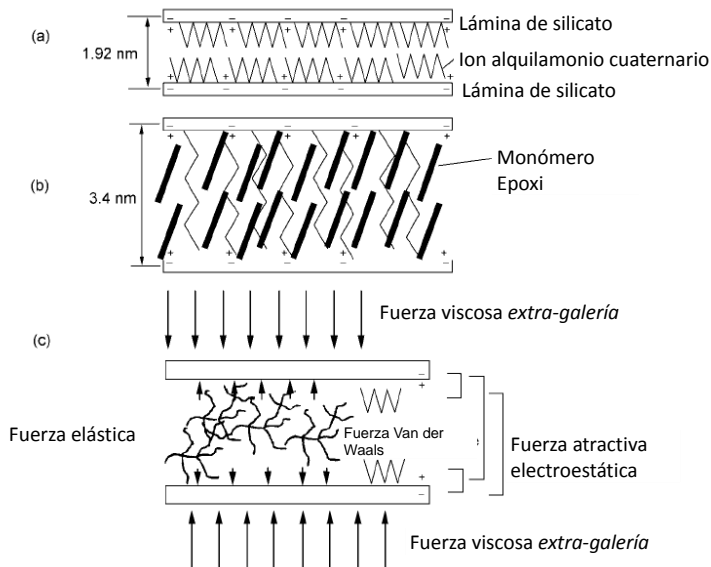


Figura 1.6. Varios estados de intercalación y exfoliación: a) organosilicato laminar, b) epoxi intercalada, c) balance de fuerzas.

De esta forma, los iones alquilamonio primarios y secundarios en la superficie de las láminas del silicato laminar formarían nanocompuestos exfoliados, mientras que los iones alquilamonio terciarios y cuaternarios (ácidos de Bronsted más débiles) nos darían nanocompuestos intercalados. Otros estudios realizados también por Pinnavaia [73] e independientemente, por Giannelis y colaboradores [17, 44, 83-85], añadieron que además de la acidez del ion alquilamonio había otros factores a tener en cuenta resumiendo en cinco los parámetros que hay que controlar para llegar a un nanocompuesto exfoliado:

(1) Tipo de ion alquilamonio

- Primario, secundario o terciario.

- Afecta a la velocidad de polimerización *intra-galería* y al estado de la dispersión silicato laminar-matriz polimérica.
- (2) Longitud de la cadena carbonada**
- Afecta a cantidad de monómero epoxi que puede acomodarse en las galerías de silicato laminar.
 - Control de la difusión *intra-galería*. Longitudes de cadena carbonada a partir de 8 carbonos forman estructuras en las que los iones alquilamonio adoptan estructuras multicapa que favorece la formación de un nanocompuesto exfoliado.
- (3) Tipo de agente de curado**
- Diaminas aromáticas, diaminas alifáticas, anhídridos, y agentes de curado.
 - Afectan a la temperatura de transición vítrea (T_g).
- (4) Condiciones de curado**
- Afecta a la velocidad de polimerización *intra-* y *extra-galería* y a la T_g de la matriz.
- (5) Densidad de carga del silicato laminar.**
- Afecta a cantidad de monómero epoxi que puede acomodarse en las galerías de silicato laminar.
 - Silicatos con una gran densidad de carga laminar limitan la difusión del monómero y del agente de curado dentro de las galerías, favoreciendo la formación de nanocompuestos intercalados.

Para sintetizar un nanocompuesto hay tres procedimientos diferentes. El primero introducido en 1990 en la preparación de basados en poliamida 6, se denominó **Polimerización *in-Situ*** [13, 16]. Hoy en día, es el proceso convencional en la síntesis de nanocompuestos a base de materiales termoestables modificados con nanocargas. El segundo es la **Polimerización en disolución**, donde se utilizan disolventes polares para favorecer las interacciones polímero-nanocarga. Este procedimiento sería difícil de aplicar a nivel industrial debido a las grandes

cantidades de disolvente involucradas. El tercero introducido en 1993 por Vaia y colaboradores, fue la **Mezcla en Fundido** para sistemas en los que se utilizaran materiales termoplásticos con organosilicatos [64] [49]. En la Figura 1.7 podemos ver el esquema para los tres tipos de procedimientos en la síntesis de nanocompuestos.

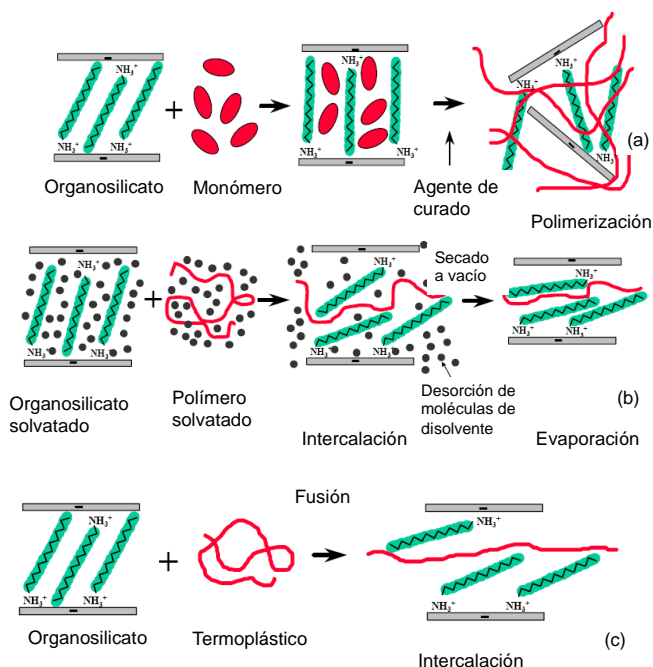


Figura 1.7. a) Polimerización In-Situ, b) Polimerización en disolución, c) Polimerización en fundido.

1.4. Referencias

- [1] B. Njuguna and K. Pielichowski, *Advanced Engineering Materials* 5 (11) (2003) 769-778.
- [2] F-L. Jin, X. Li and S-J. Park, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, (29) (2015) 1-11.

- [3] Y. Tang and L. Ye, *Composite Science and Engineering* (2015) 425-459.
- [4] B. Kim, J. Choi, S. Yang, S. Yu and M. Cho, *Polymer* 60 (9) (2015) 186-197.
- [5] C.A. May and G.Y. Tanaka, *Epoxy Resins, Chemistry and Technology*, Marcel Dekker, Inc., Nueva York, 1973.
- [6] H. L. A. K. Neville, *Handbook of Epoxy Resins*, Nueva York, 1967.
- [7] L. Chiao, *Macromolecules* 23 (5) (1990) 1286-1290.
- [8] X. Wang and J. K. Gillham, *Journal of Applied Polymer Science* 43 (12) (1991) 2267 - 2277.
- [9] C. C. Riccardi, H. E. Adabbo and R. J. Williams, *Journal of Applied Polymer Science* 29 (8) (1984) 2481-2492.
- [10] C. C. Riccardi and R. J. J. Williams, *Journal of Applied Polymer Science* 32 (2) (1986) 3445 - 3456.
- [11] J. Mijovic, A. Fishbain and J. Wijaya, *Macromolecules* 25 (2) (1992) 986-989.
- [12] E. Urbaczewski, J. P. Pascault, H. Sautereau, C. C. Riccardi, S. S. Moschiar and J. J. R. Williams, *Die Makromolekulare Chemie* 191 (4) (1990) 943 - 953.
- [13] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Universidad de Cornell, Ithaca, Nueva York 1953.
- [14] B. B. Mandelbrot, *La Geometría Fractal de la Naturaleza*, 1975.
- [15] D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation theory*, Taylor & Francis 1991, London; Washington, 1991.
- [16] A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojima, T. Karauchi and O. Kamigaito, *Polymer based molecular composites* 171 (1990) 45-50.
- [17] E. P. Giannelis, *Adv Mater* 8 (1) (1996) 29-35.
- [18] E. P. Giannelis, R. Krishnamoorti and E. Manias, *Polymer-Silicate Nanocomposites: Model Systems for Confined Polymers and Polymer Brushes* Springer Berlin / Heidelberg, 1999.
- [19] P. C. LeBaron, Z. Wang and T. J. Pinnavaia, *Applied Clay Science* 15 (1-2) (1999) 11-29.

- [20] R. A. Vaia, G. Price, P. N. Ruth, H. T. Nguyen and J. Lichtenhan, *Applied Clay Science* 15 (1-2) (1999) 67-92.
- [21] P. Verge, T. Fouquet, C. Barrere, V. Toniazzo, D. Ruch, Jooao A. S. Bomfim, *Composites Science and Technology*, 79 (18) (2013) 126-132.
- [22] S. Brindly and G. Brown, *Crystal structure of clay minerals and their X-ray diffraction*, Mineralogical Society, London, 1980.
- [23] P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky, *Chemistry of Materials* 4 (6) (1992) 1395-1403.
- [24] D. J. Greenland, *Journal of Colloid Science* 18 (7) (1963) 647-664.
- [25] M. Huskic, M. Zigon and M. Ivankovic, *Applied Clay Science*, 85 (2013) 109-115.
- [26] Siddheshwar B. Jagtap, V. Srinivasa Rao, Subir Barman and Debdatta Ratna, *Polymer*, 63 (20) (2015) 41-51
- [27] Fu-Chun Liu, En-Hou Han, wei Ke, N. Tang, J. Wan, Guilai Yin, J. Deng and K. Zhao, *Journal of Materials Science & Technology*, 29 (11) (2013) 1040-1046.
- [28] A. Blumstein, *Journal of Polymer Science Part A* 3 (7) (1965) 2665 - 2672.
- [29] R. Krishnamoorti, R. A. Vaia and E. P. Giannelis, *Chemistry of Materials* 8 (8) (1996) 1728-1734.
- [30] M. Chan, K. Lau, T.T. Wong and F. Cardona, *Applied Surface Science*, 258 (2) (2011) 860-864.
- [31] J. Wang and S. Qin, *Materials Letters*, 61 (19-20) (2007) 4222-4224.
- [32] G. Lagaly, *Solid State Ionics* 22 (1) (1986) 43-51.
- [33] R. A. Vaia, R. K. Teukolsky and E. P. Giannelis, *Chemistry of Materials* 6 (7) (1994) 1017-1022.
- [34] M. Chan, K. Lau, T. Wong, M. Ho. and D. Hui, *Composites Part B: Engineering*, 42 (6) (2011) 1708-1712.
- [35] S. K. Sahoo, S. Mohanty and S. K. Nayak, *Thermochimica Acta*, 614 (20) (2015) 163-170
- [36] E.M.S. Azzam, S.M. Sayyah and A.S. Taha, *Egyptian Journal of Petroleum* (22) (2013) 493-499.

- [42] T. S. Awad, M. A. Rogers and A. G. Marangoni, *Journal of Physical Chemistry B* 108 (1) (2004) 171-179.
- [43] M. R. Zakaria, Hazizan Md. Akil, M. Helmi, A. Kudud and A. Halim Kadarman, *Composite Structures* 132 (15) (2015) 50-64.
- [44] E. P. Giannelis, *Applied Organometallic Chemistry* 12 (1998) 675-680.
- [45] R. Xu, E. Manias, A. J. Snyder and J. Runt, *Macromolecules* 34 (2) (2001) 337-339.
- [46] R. K. Bharadwaj, *Macromolecules* 34 (26) (2001) 9189-9192.
- [47] P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 33 (1995) 1047-1057.
- [48] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi and O. Kamigaito, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 31 (1993) 2493-2498.
- [49] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi and O. Kamigaito, *Journal of Materials Research* 8 (5) (1993) 1185.
- [50] C. Esposito Corcione and A. Maffezzoli, *Polymer Testing*, 32, (5) (2013) 880-888.
- [51] J. W. Gilman, T. Kashiwagi and L. JD. SAMPE J. 13 (1997) 40-45.
- [52] J. W. Gilman, *Applied Clay Science* 15 (1-2) (1999) 31-49.
- [53] F. Dabrowski, S. Bourbigot, R. Delobel and M. Le Bras, *European Polymer Journal* 36 (2) (2000) 273-284.
- [54] S. Bourbigot, M. LeBras, F. Dabrowski, J. W. Gilman and T. Kashiwagi, *Fire Mater* 24 (2000) 201-208.
- [55] J. W. Gilman, C. L. Jackson, A. B. Morgan, R. Harris, E. Manias, E. P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton and S. H. Phillips, *Chemistry of Materials* 12 (7) (2000) 1866-1873.
- [56] S. Sinha Ray, K. Yamada, M. Okamoto and K. Ueda, *Nano Letters* 2 (10) (2002) 1093-1096.
- [57] E. Hackett, E. Manias and E. P. Giannelis, *Journal of Chemical Physics* 108 (17) (1998) 7410-7415.

- [58] E. Hackett, E. Manias and E. P. Giannelis, *Chemistry of Materials* 12 (8) (2000) 2161-2167.
- [59] S. H. Anastasiadis, K. Karatasos, G. Vlachos, E. Manias and E. P. Giannelis, *Physical Review Letters* 84 (5) (2000) 915.
- [60] D. B. Zax, D. K. Yang, R. A. Santos, H. Hegemann, E. P. Giannelis and E. Manias, *The Journal of Chemical Physics* 112 (6) (2000) 2945-2951.
- [61] V. Kупpa and E. Manias, *Chemistry of Materials* 14 (5) (2002) 2171-2175.
- [62] F. Ferdosian, M. Ebrahimi and A. Jannesari, *Thermochimica Acta*, 568 (20) (2013) 67-73.
- [63] B. Theng, *Formation and properties of clay-polymer complexes*, Amsterdam, 1979.
- [64] R. A. Vaia, H. Ishii and E. P. Giannelis, *Chemistry of Materials* 5 (12) (1993) 1694-1696.
- [65] Z. Ying, L. Xianggao, C. Fei and F. Jing, *Composite Structures*, 132 (15) (2015) 44-49.
- [66] M. Zamanian, M. Mortezaei, B. Salehnia and J.E. Jam, *Engineering Fracture - mechanics*, (97) (2013) 193-206.
- [67] A. Jumahat, C. Soutis, J. Mahmud and N. Ahmad, *Procedia Engineering* (41) (2012) 1607-1613.
- [68] V. Vahedi, P. Pasbakhsh and S. Chai, *Materials & Design*, 68 (5) (2015) 42-53.
- [69] A. Allahverdi, M. Ehsani, H. Janpour and S. Ahmadi, *Progress in Organic Coatings*, 75 (4) (2012) 543-548.
- [70] Chun Ki Lam and Kin Tak Lau, *Materials Letters*, 61 (18) (2007) 3863- 3866.
- [71] P. D. Kaviratna, T. Lan and T. Pinnavaia, *Journal of Polymer Preprints* 35 (1) (1994) 788.
- [72] M. S. Wang and T. J. Pinnavaia, *Chemistry of Materials* 6 (4) (1994) 468-474.
- [73] T. J. Pinnavaia, T. Lan, P. D. Kaviratna and M. S. Wang, *MRS Symp.Proc* 346 (1994) 81-88.

- [74] T. Lan, P. D. Kaviratna and T. J. Pinnavaia, *Chemistry of Materials* 7 (11) (1995) 2144-2150.
- [75] T. Lan and T. J. Pinnavaia, *Chemistry of Materials* 6 (12) (1994) 2216-2219.
- [76] K. T. Gam, M. Miyamoto, R. Nishimura and H. J. Sue, *Polymer Engineering and Science* 43 (10) (2003) 1635-1645.
- [77] S.O. Ilyin, T.V. Brantseva, I. Yu. Gorbunova, S.V. Antonov, Yu. M. Korolov and M.L. Kerber, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, (61) (2015) 127-136.
- [78] V. S. Souza, O. Bianchi, Martha F. S. Lima and R. S. Mauler, *Journal of Non Crystalline Solids*, 400 (15) (2014) 58-66
- [79] Z. Ahmad and Fakhria Al-Sagheer, *Progress in Organic Coating*, (80) (2015) 65-70
- [80] O. Zabihi, A. Hooshafza, F. Moztarzadeh, H. Payravand, A. Afshar and R. Alizadeh, *Thermochimica Acta*, 527 (10) (2012) 190-198.
- [81] A.I. Barabanova, O.E. Phillippova, A.A.Askadskii and A.R. Khoklov, *Procedia Chemistry* 4 (2012) 352-359.
- [82] S. Wu, Raj B. Ladani, J. Zhang, A. J. Kinloch, Z. Zhao, J. Ma, X. Zhang, a. P. Mouritz, K. Ghorbani and C. H. Wang, *Polymer*, (68) (2015) 25-34.
- [83] A. A. Azeez, K. Y. Rhee, S.J. Park and D. Hui, *Composites Part B: Engineering*, 45 (1) (2013) 308-320.
- [84] M. E. Penoff, M. Lanfranconi, V. A. Alvarez and R. Ollier, *Termochimia Acta*, 608 (20) (2015) 20-29.
- [85] Gamal R. Saad, Adel A. Ezz and Hoda a. Ahmed, *Thermochimia Acta*, 599 (10) (2015) 84-94.

Capítulo 2

ORGANOSILICATOS LAMINARES

2.1 Estructura y Propiedades de los Silicatos Laminares Modificados Orgánicamente (SLMO)

La mezcla física de una resina epoxi (u otro tipo de polímero) y un silicato laminar puede no formar un nanocompuesto. Esta situación es similar a la mezcla de polímeros, que en muchos casos origina una separación de fases. En sistemas inmiscibles, los cuales corresponden a los sistemas polímeros con cargas convencionales, la poca interacción física existente entre los componentes orgánicos e inorgánicos provoca unas pobres propiedades mecánicas y térmicas. Sin embargo, las interacciones fuertes entre el polímero y el silicato laminar permiten a la fase orgánica e inorgánica ser dispersadas a nivel nanométrico. Como consecuencia, los nanocompuestos exhiben propiedades únicas no presentes en los polímeros con cargas convencionales [1-6].

Los silicatos laminares generalmente contienen iones Na^+ o K^+ hidratados [7]. Obviamente, en este estado, los silicatos laminares son solo miscibles con polímeros hidrofílicos como oxido de polietileno (PEO) [8], o polivinil alcohol (PVA) [9]. Para obtener silicatos laminares miscibles con otras matrices poliméricas, debemos transformar la superficie hidrofílica del silicato en una superficie organofílica [10-12]. Generalmente, la organofilización de la superficie del silicato se obtiene mediante reacciones de intercambio iónico con surfactantes catiónicos que incluyen sales de amonio y fosfónio primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias. Los cationes de alquilamonio y alquifosfonio disminuyen la energía superficial del silicato y mejoran las características de mojado de la matriz polimérica, aumentando la distancia interlaminar. Además, los cationes de alquilamonio y alquifosfonio pueden aportar grupos funcionales que pueden reaccionar con la matriz polimérica o, en algunos casos, iniciar la polimerización de los monómeros, y así mejorar las propiedades de la interfase entre la materia inorgánica y la matriz polimérica [13-16].

Tradicionalmente, el estudio de la orientación y ordenamiento de las cadenas alquílicas se realiza mediante análisis por difracción de rayos-X a bajos ángulos (DRX). Dependiendo de la densidad de empaquetamiento, temperatura y longitud de la cadena alquílica, las cadenas pueden disponerse paralelamente a las láminas de silicato formando mono o bicapas, o disponerse bajo cierto ángulo formando ordenamientos mono o bimoleculares (parafínica, doble parafínica), Figura 2.1 [17]. Sin embargo, Vaia y colaboradores han demostrado mediante FTIR que estas estructuras ideales son irreales ya que las cadenas alquílicas podían variar desde un comportamiento de líquido a un comportamiento de sólido, siendo el comportamiento de líquido dominante en sistemas con menor distancia y densidad interlaminar, o cuando la temperatura aumenta [9, 18-21]. En la Figura 2.2 se muestran los modelos de agregación para las cadenas alquílicas donde podemos observar que cuando la longitud de cadena es corta, las moléculas están aisladas unas de otras, cuando la longitud es media las láminas cuasi-discretas se doblan con varios grados en el plano y cuando las cadenas son largas, aumenta el orden interlaminar conduciendo a un comportamiento de polímero líquido-cristalino. Esto sucede debido a la poca diferencia entre las conformaciones *trans* y *gauche*; mientras que los modelos ideales asumían que todas las conformaciones eran del tipo *trans*.

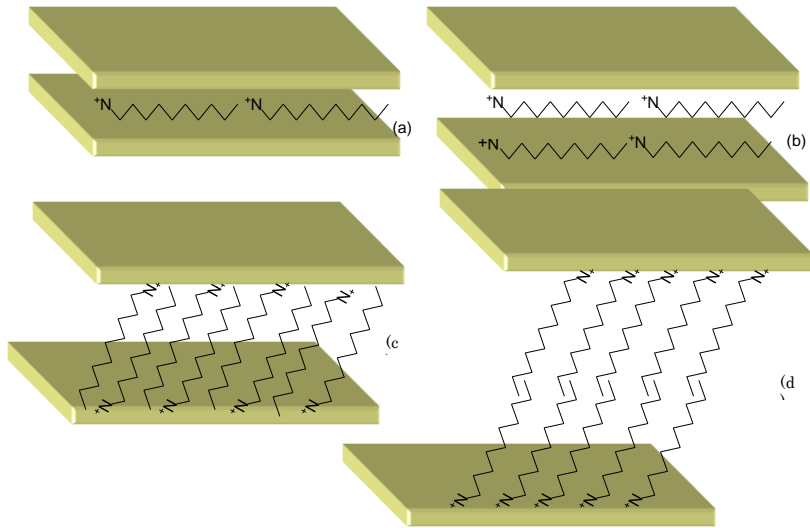


Figura 2.1. Disposiciones de los iones alquilamonio entre las láminas. (a) monocapa, (b) bicapa, (c) parafínica, (d) doble parafínica.

Adicionalmente, para surfactantes con cadenas alquílicas largas, las propiedades de los silicatos laminares muestran, bajo calentamiento, transiciones térmicas que varían desde líquido-cristalino a comportamiento de líquido.

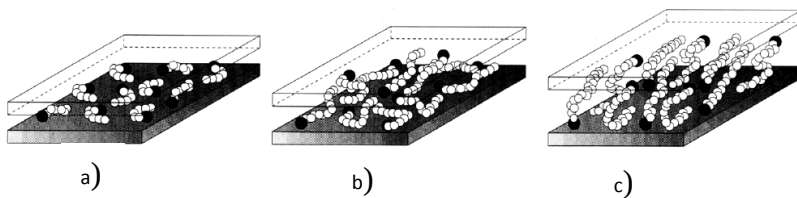
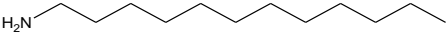
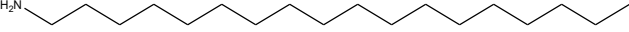
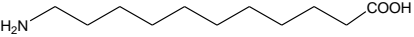
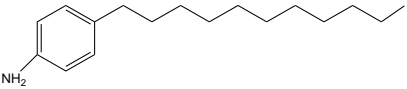
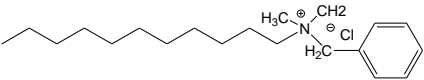
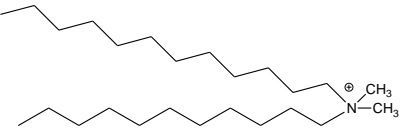
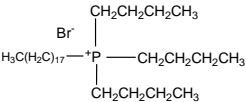


Figura 2.2. Modelos de agregación para las cadenas alquílicas, (a) longitud de cadena corta, (b) longitud media, y (c) cadenas largas. Los círculos vacíos representan segmentos $-CH_2-$ mientras que los grupos catiónicos en la cabeza de las moléculas están representados por círculos rellenos.

En la Tabla 2.1 se muestran algunos modificadores ampliamente utilizados en la organofilización de los silicatos laminares tipo montmorillonita Na^+ (MMT- Na^+)

suministrada por la casa comercial Süd Chemie con el nombre de Nanofil 757 (N757).

Tabla 2.1. Modificadores orgánicos utilizados en la organofilización de MMT-Na⁺.

	NC12^a (Dodecilamina Aldrich)
	NC18^a (Octadecilamina, Aldrich)
	AAC12^a (Ácido 11- aminoundecanoico, Aldrich)
	AnilC12^a (4-dodecilanilina, Fluka)
	N919^b (Nanofil 919, Süd Chemie)
	C15A^b (Cloisite 15A, Southern Clay Products)
	Ph1 (Bromuro de esteariltritil- fosfonio, Aldrich)

^a Sintetizados en ICMUV.

^b Arcillas modificada orgánicamente Nanofil 919 (N919) y Cloisite 15A (C15A) suministradas por Süd CHEMIE y Souther Clay Products, respectivamente.

2.1.1 Estudio de la Estructura de las Arcillas

Los principales métodos para estudiar la estructura de las arcillas son el análisis por Difracción de Rayos X y la Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR).

El espectro de FTIR de la montmorillonita pura, N757, se muestra en la Figura 2.3.

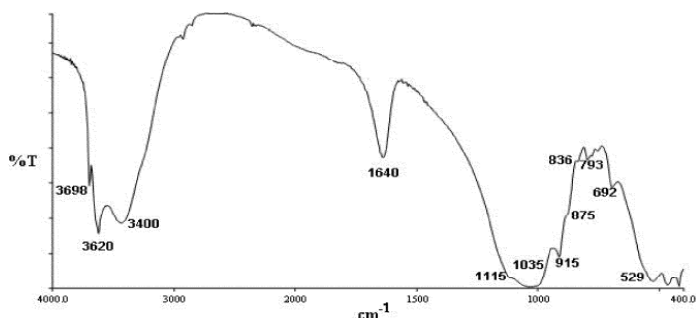


Figura 2.3. Espectro FT-IR de la montmorillonita pura, N757.

La banda en forma de hombro centrada en torno a 3400 cm^{-1} es debida a la banda de vibración de estiramiento de los enlaces -OH del agua adsorbida entre las capas de la montmorillonita. Las bandas a 3620 y 3698 cm^{-1} se deben a la vibración de estiramiento de las bandas -OH para los enlaces Al-OH y Si-OH . A 1640 cm^{-1} se encuentra la banda consecuencia de la vibración de deformación O-H debida al agua adsorbida en la arcilla. El pico característico a 1115 cm^{-1} se atribuye a la vibración de estiramiento Si-OH fuera del plano, y el pico situado a 1035 cm^{-1} se debe a la misma vibración pero dentro del plano. Por último, los picos en 915 , 875 y 836 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de deformación AlAlOH , AlFeOH y AlMgOH respectivamente [18, 21].

Los silicatos laminares modificados orgánicamente presentan la banda de vibración del modificador orgánico en cuestión sin causar ninguna distorsión en la estructura de la arcilla. En la Figura 2.4 podemos observar como la montmorillonita

modificada orgánicamente con el modificador Ph1 (MMT-Ph1) (b) presenta dos picos que aparecen sobre 3000 cm^{-1} debidos a las vibraciones de los carbonos alifáticos debidos a las cadenas hidrocarbonadas presentes en el modificador orgánico incorporado a la arcilla. También se observa el pico a 1458 cm^{-1} debido a las vibraciones de estiramiento en el plano debido a los anillos bencénicos que contiene el modificador orgánico de la arcilla *Ph1*.

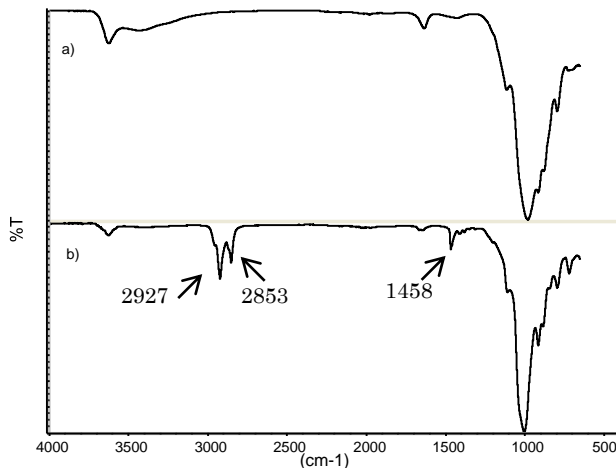


Figura 2.4. Espectro FT-IR de a) montmorillonita- Na^+ , N757 y b) montmorillonita modificada orgánicamente, *Ph1*.

Mediante la Difracción de Rayos X se determina la distancia interlaminar aplicando la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad [2.1]$$

Monitorizando la posición, forma e intensidad de las reflexiones basales en la distribución de las láminas de silicato, se estudia la estructura de los organosilicatos

laminares (así como de su disposición espacial).

El análisis por difracción de rayos X nos muestra un desplazamiento en la posición de los planos [001] en montmorillonitas modificadas orgánicamente respecto de la MMT-Na⁺. Este efecto es debido al aumento de la distancia basal de estos planos. El aumento es relativamente grande para el caso de algunas arcillas y confirma la intercalación de las moléculas orgánicas entre las láminas de silicato. La distancia basal de los silicatos laminares depende del tipo de modificador orgánico, véase Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Parámetros de difracción de rayos X para distintas arcillas.

MMT	2 θ (°)	d ₀₀₁ (Å)	Variación d ₀₀₁ (Å)
N757	8,61	10,26	—
R0	6,77	13,06	2,80
R1	6,57	13,45	3,19
R2	6,69	13,21	2,95
R3	6,51	13,58	3,32
NC12	4,88	18,09	7,83
AAC12	5,09	17,35	7,09
AnilC12	6,68	13,22	2,96
Ar1	4,75	18,60	8,34
N919	4,61	19,15	8,89
C15A	2,72	32,45	22,19
Ph1	3,39	26,06	15,80

2.2 Estabilidad de las Dispersiones Epoxi/Montmorillonita

El término “estabilidad” tiene dos significados en el contexto de dispersiones coloidales. En la práctica, se utiliza para señalar que no hay separación de fases durante un periodo de tiempo. Si las partículas en una dispersión muestran una tendencia a sedimentar durante un periodo de almacenamiento, decimos que la

dispersión es inestable. Sin embargo, en otro contexto, el término “estabilidad” se utiliza cuando las partículas no tienen tendencia a agregarse. La clave para entender el término “*estabilidad coloidal*” está en el par de potenciales existentes entre dos partículas.

Las partículas coloidales están sometidas a fuerzas de atracción y repulsión, y existe un balance entre dichas fuerzas. El movimiento Browniano produce colisión entre las partículas y si las fuerzas de atracción predominan, las partículas se aglomeran después de la colisión. En caso contrario, si las fuerzas de repulsión predominan las partículas permanecen separadas después de la colisión. Las fuerzas de atracción son las de Van der Waals, en tanto que las fuerzas de repulsión provienen de la interacción entre las dobles capas eléctricas que rodean a las partículas.

Las variaciones de la fuerza iónica del medio o el PH modifican las fuerzas electroestáticas, lo que permite controlar los procesos de coagulación. Esta investigación desarrollada por Derjaguin y Landau [22], y por Verwey y Overbeek [38] de forma independientemente, de ahí el término *teoría DLVO* que da el potencial total, V_T , como:

$$V_T = V_A + V_R \quad [2.2]$$

donde, V_T es el potencial total existente entre dos partículas como la suma del potencial de atracción, V_A , y el potencial de repulsión, V_R . Así, la curva que representa la energía total de interacción entre partículas coloidales (V_T) es la suma de las curvas de atracción (V_A) y repulsión (V_R). Esta curva corresponde a una ecuación de tipo exponencial porque la fuerza de repulsión es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia y la fuerza de atracción es también función

de la inversa de la distancia, pero elevada ésta a un exponente siempre mayor que dos.

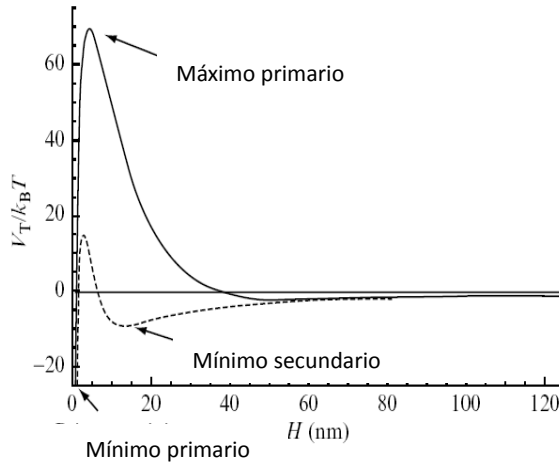


Figura 2.5. Potencial de interacción en función de la distancia entre partículas.

Cuando la atracción por fuerzas de Van der Waals es superior a la repulsión electrostática, estamos en el potencial de mínimo primario, Figura 2.5, y nos indica el estado de agregación de partículas con la condición de mínima energía. El estado de máximo primario representa la energía de activación necesaria para llegar al estado de agregación. El movimiento de las partículas está gobernado por la energía térmica y, naturalmente, podemos describir la distribución de energía según la ecuación de Boltzmann. Así, podemos predecir la estabilidad cinética como la velocidad de agregación, siendo proporcional a: $\exp(-V_T/k_B T)$. Cuando $V_T \gg k_B T$, nuestras partículas estarán en un estado coloidal estable. Si la energía de atracción es solamente un poco más grande que el promedio de la energía térmica, los estados de agregación serán reversibles, (estado mínimo secundario). Si existe una atracción fuerte entre las partículas tendremos que $-V_T \gg k_B T$, y obtendremos una fuerte agregación o coagulación de las partículas, resultando el proceso irreversible (estado mínimo primario).

Al aumentar la concentración de partículas en el medio, los agregados crecen en tamaño adoptando una estructura de tipo fractal. Russel y colaboradores [23-24] describieron ampliamente este fenómeno. Estos agregados crecen y van ocupando la totalidad del espacio disponible. En este punto se alcanza el denominado umbral de percolación o *percolation threshold*. Al aumentar la concentración de partículas, estos agregados crecen formando clusters que, a su vez, interaccionan unos con otros dando una estructura continua entrecruzada en tres dimensiones (*network*). A partir de este punto, al aumentar la concentración de partículas se forman estructuras densas que son más difíciles de describir a partir de un solo parámetro como la dimensión fractal.

En 1990, Shih y colaboradores [25-26], desarrollaron una teoría en la que explicaban la formación de una estructura continua entrecruzada coloidal por interacción entre conjuntos fractales o clusters, distinguiendo entre dos regímenes según la concentración del gel coloidal. Es importante determinar la dependencia en el módulo de almacenamiento, G' , sobre la fracción en volumen de arcilla, ϕ , para entender el mecanismo que controla la formación del *network*. Dependiendo de la fuerza de conexión entre los conjuntos fractales en comparación con la fuerza de enlace dentro de un mismo fractal puede haber dos tipos de comportamiento:

- Comportamiento de **gel fuerte**, dónde:

$$G' \sim \phi^{(d+x)/(d-D)} \quad n=(d+x)/(d-D) \quad [2.3]$$

y el límite de linealidad o deformación crítica:

$$\gamma_c \sim \phi^{-(1+x)/(d-D)} \quad m=(1+x)/(d-D) \quad [2.4]$$

- Comportamiento de **gel débil**, dónde:

$$G' \sim \phi^{(d-2)/(d-D)} \quad [2.5]$$

y el límite de linealidad o deformación crítica:

$$\gamma_c \sim \phi^{(1/d-D)} \quad [2.6]$$

dónde d es la dimensión Euclídea, D es la dimensión fractal de los conjuntos o clusters, y x es la dimensión fractal de los clusters fractales.

En el régimen fuerte las fuerzas de interacción dentro de un mismo fractal superan a la fuerza de interacción entre distintos conjuntos fractales, mientras que en el régimen débil las fuerzas entre distintos conjuntos fractales superan a la fuerza de interacción entre las partículas dentro de un mismo fractal. Las diferencias principales entre los dos regímenes son:

- 1) G' aumenta más lentamente en el régimen débil que en el régimen fuerte.
- 2) El límite de linealidad o γ_c aumenta al aumentar la concentración de partículas en el régimen de gel débil, mientras que en el régimen de gel fuerte el límite de la región lineal disminuye al aumentar la concentración de partículas en el sistema [25-26].

2.2.1 Estudio de las dispersiones Epoxi/Montmorillonita por Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X permite calcular el grado de solvatación del monómero epoxi entre las capas de MMT. Aplicando la ley de Bragg al pico correspondiente a la reflexión basal (001) de la montmorillonita, se puede determinar si ha habido intercalación o por el contrario, el monómero epoxi no ha sido capaz de penetrar entre las láminas de MMT. Para ello, nos fijamos en la distancia basal (pico d_{001}) y vemos hasta que valor aumenta.

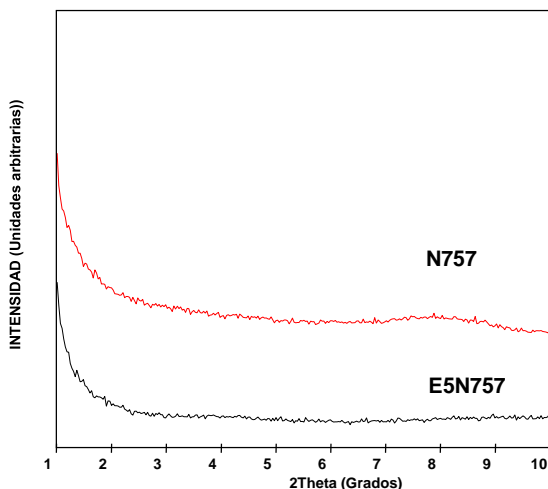


Figura 2.6. Difractogramas de rayos X para la MMT-Na⁺ (N757) y para la dispersión con 5 % en peso de MMT-Na⁺ (pcr) en la matriz epoxi (E5N757)

Como se observa en la Figura 2.6, para el caso de la MMT-Na⁺, no se presenta un pico bien definido, a $2\theta=8,61^\circ$ con una distancia interlaminar según la ley de Bragg de $d_{001}=10,26 \text{ \AA}$; mientras que para una dispersión E5N757 no se observa pico en la región 2θ investigada, indicando que no hay una periodicidad regular en las láminas de silicato [27].

En la Tabla 2.2 se muestran los valores de las distancias basales, d_{001} , y epoxi solvatada, para diferentes sistemas, teniendo en cuenta la orientación inicial del catión intercalado en las láminas de silicato [31-32]. En el caso del organosilicato MMT-AnilC12, la orientación inicial del catión alquilamonio es de monocapa y como vemos el valor de la distancia interlaminar no varía, es decir no se observa intercalación del monómero epoxi entre las capas. Este hecho puede deberse a que las láminas de organosilicato no están lo suficientemente separadas para que el monómero epoxi pueda difundirse e intercalarse entre ellas. En los demás sistemas, con una orientación inicial del catión alquilamonio bicapa o parafínica, se observa un aumento de la distancia interlaminar debido a la intercalación del monómero

epoxi. Por lo tanto, puede concluirse que una orientación monocapa dificulta la intercalación del monómero epoxi entre las láminas de organosilicato [31-38].

Tabla 2.2. Distancias basales (d_{001} , Å) y grado de solvatación del monómero epoxi para los distintos organosilicatos laminares en un 5% en peso (pwr).

Organosilicato	d_{001} (Å)	Orientación inicial del catión	Epoxi Solvatada (Å)
MMT-NC12	18,09	<i>bicapa</i>	30,76
MMT-NC18	20,86	<i>bicapa</i>	32,82
MMT-AAC12	17,35	<i>bicapa</i>	<i>No se observan picos</i>
MMT-AnilC12	13,22	<i>monocapa</i>	13,97
MMT-N919	19,15	<i>bicapa</i>	34,00
MMT-C15A	32,45	<i>parafínica</i>	34,35
MMT-Ph1	26,09	<i>parafínica</i>	33,18

Es importante definir qué el efecto de la concentración de organosilicato sobre la matriz epoxi se puede monitorizar siguiendo las intensidades de pico por difracción de rayos X [28, 39-40].

La estabilidad de las dispersiones también se puede seguir por esta técnica. Para ello, se estudia su evolución durante un periodo de tiempo para observar si se muestra alguna variación en los en la distancia interlaminar, d_{001} , ángulo 2θ e intensidad de pico.

2.2.2 Estudio de las dispersiones MMT/prepolímero epoxi mediante análisis Reológico

La Reología es la ciencia del flujo que estudia la deformación de un cuerpo sometido a esfuerzos externos. Su estudio es esencial en muchas industrias, incluyendo las de plásticos, pinturas, alimentación, tintas de impresión, detergentes o aceites lubricantes, por ejemplo.

En 1678 Robert Hooke fue el primero que habló de la reología en su libro “Verdadera teoría de la Elasticidad” [33]. Esta teoría definía que: “Si se dobla la tensión, se dobla la deformación”. Nueve años después, Isaac Newton publicó en “Philosophiae Naturalis Principia Mathematica” una hipótesis asociada al estado simple de cizalladura (o corte): “La resistencia derivada de la falta de deslizamiento de las partes de un líquido es proporcional a la velocidad con que se separan unas de otras dentro de él”.

Esta necesidad de deslizamiento es lo que ahora se denomina “Viscosidad”, sinónimo de fricción interna. Dicha viscosidad es una medida de la resistencia a fluir.

La reología en el modo oscilatorio somete a la muestra a variaciones armónicas de esfuerzo o deformación. En nuestro caso, el reómetro utilizado es de esfuerzo controlado, y por lo tanto, la muestra se verá sujeta a un esfuerzo, el cual variará armónicamente con el tiempo:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad [2.7]$$

donde σ_0 es el esfuerzo aplicado, ω la frecuencia y t el tiempo.

Como resultado obtenemos una deformación que se encuentra en fase con respecto al esfuerzo aplicado:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad [2.8]$$

donde γ_0 es la amplitud de deformación.

La señal obtenida puede separarse en dos componentes, una en fase con la deformación ($\sin \omega t$) y otra fuera de fase ($\cos \omega t$) obteniendo:

$$\sigma(t) = \sigma_0 [G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)] \quad [2.9]$$

donde G' (módulo de almacenamiento en cizalla o componente en fase con la deformación) está relacionado con la energía elástica almacenada en el sistema sometido a un esfuerzo; y G'' (módulo de pérdidas en cizalla o componente fuera de fase) asociado a la disipación de energía en el sistema. Estos componentes dependen de la frecuencia y pueden expresarse según:

$$G' = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \cos(\delta) \quad [2.10]$$

$$G'' = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \sin(\delta) \quad [2.11]$$

donde δ es el cambio de fase, también conocido como ángulo de pérdidas mecánicas. La relación de amplitud entre la fuerza y la deformación da el módulo complejo G^* , en el que las dos ondas sinusoidales tienen una diferencia de fase que se emplea para dar las componentes de almacenamiento o elástico y de pérdidas o viscoso:

$$G^* = G' + iG'' \quad [2.12]$$

Otra magnitud función de la frecuencia es la viscosidad compleja, η^* , la cual tiene una componente dinámica η' y una componente fuera de fase, η'' :

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} = \sqrt{(\eta')^2 + (\eta'')^2} \quad [2.13]$$

Relacionando estas ecuaciones llegamos a la siguiente expresión:

$$\sigma = G' \gamma + \eta' \dot{\gamma} \quad [2.14]$$

La cual, es una excelente ecuación para representar el comportamiento de un material, dado que indica claramente la parte elástica y viscosa de una sustancia.

Otra función ampliamente utilizada para describir las propiedades viscoelásticas de los materiales es la tangente del ángulo de desfase (llamada tan delta):

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad [2.15]$$

Este parámetro nos proporciona la energía de pérdidas dividida por la energía almacenada en un ciclo, y nos permite conocer los cambios estructurales dentro de nuestro sistema.

Las medidas reológicas se utilizan para determinar la estabilidad de las distintas dispersiones, así como la microestructura presente para cada mezcla. El estudio reológico bajo ensayos oscilatorios es la técnica preferida para detectar cambios estructurales en las mezclas [43]. La rigidez de la estructura formada a bajos esfuerzos viene marcada por el valor del módulo elástico, G' , es decir, valores más altos de G' indican una estructura más rígida [44, 45-48]. A esfuerzos altos en algunos sistemas aparece una segunda meseta que algunos autores, lo describen como un reordenamiento de las partículas de silicato en la dirección del flujo después de que haya sido destruida la estructura de red de percolación, aunque también considera que pudiera deberse a que las cadenas del polímero fluyen desde la superficie de la carga a altas deformaciones [49]. En los sistemas que a bajos esfuerzos no presentan formación de meseta el valor de G' es más bajo debido, probablemente, a que las interacciones entre partículas es más intenso que

las interacciones partícula-polímero originando una estructura no intercalada.

En la Figura 2.7 se muestra el comportamiento reológico de diferentes dispersiones epoxi/MMT donde se representa el módulo de almacenamiento, G' , en función de la fuerza oscilatoria, τ , para el prepolímero epoxi y diferentes dispersiones epoxi/5 pcr MMT modificada.

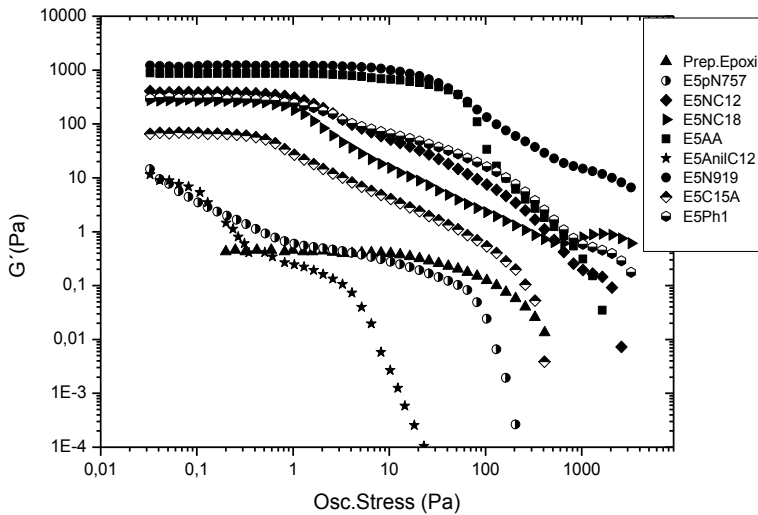


Figura 2.7. Módulo de almacenamiento, G' en función del esfuerzo oscilatorio para las dispersiones con una concentración de MMT de 5 % en peso (pcr) en la matriz epoxi.

La resina epoxi tiene un comportamiento viscoelástico lineal por debajo de un esfuerzo de 10Pa, luego experimenta una disminución gradual de G' al desplazarse a esfuerzos mayores. Este es el comportamiento típico de polímeros no cargados [43].

Para todas las dispersiones epoxi/MMT, excepto para E/5pcrN757 y E/5AnilC12, G' se mantiene constante originando una meseta o *plateau* a bajos esfuerzos. Al ir aumentando en esfuerzo oscilatorio se llega a un esfuerzo crítico, τ_c , a partir del cual, G' empieza a disminuir y cae bruscamente marcando la región viscoelástica lineal (RVL). Algunos autores [44-46] definen este esfuerzo crítico, τ_c ,

como el esfuerzo necesario para destruir una estructura de network o red de enlaces formada como consecuencia de procesos de agregación de partículas debido a interacciones del tipo van der Waals.

En el caso de los sistemas E/5pcrN757 y E/5pcrAnilC12 no se observa la formación de una meseta a esfuerzos bajos. Estos sistemas tienen un valor de G' más bajo que para la demás mezclas, debido probablemente a que las interacciones entre partículas son más intensas que las interacciones partícula polímero originando una estructura no intercalada, confirmando así los resultados por difracción de rayos X.

Se sabe por la literatura que las estructuras interconectadas formadas a partir de cargas en el seno de una matriz polimérica originan un **yield stress aparente**, el cual es visible en los resultados dinámicos a partir de la meseta de G' y G'' en función de la frecuencia a bajas frecuencias [50- 51]. En el caso de la resina epoxi sola las pendientes para G' y G'' vs frecuencia, para la región a bajas frecuencias, es 2 y 1 para G' y G'' respectivamente, sugiriendo un comportamiento dinámico viscoelástico lineal, como suele presentarse en homopolímeros [52]. Algunos autores [53, 56] afirman que el cambio observado en la pendiente de la curva G' y G'' en función de la frecuencia indica que la microestructura de estos nanocompuestos cambia substancialmente con la adición de organosilicato, siendo mucho más sensible a este cambio G' que G'' . Así pues, el valor de la pendiente de G' puede ser interpretado como un índice del grado de dispersión del sistema [52]. Una disolución diluida, una disolución concentrada y un gel muestran distinto comportamiento cuando se aplica un barrido de frecuencia. Con una disolución diluida tenemos que el módulo de pérdidas, G'' , es mayor que el módulo de almacenamiento, G' , en todo el rango de frecuencias, pero a frecuencias altas G' y G'' se aproximan. En disoluciones concentradas, G'' y G' interseccionan a mitad del rango de frecuencia, y para geles, G' es mayor que G'' en la mayor parte del rango de frecuencia [54].

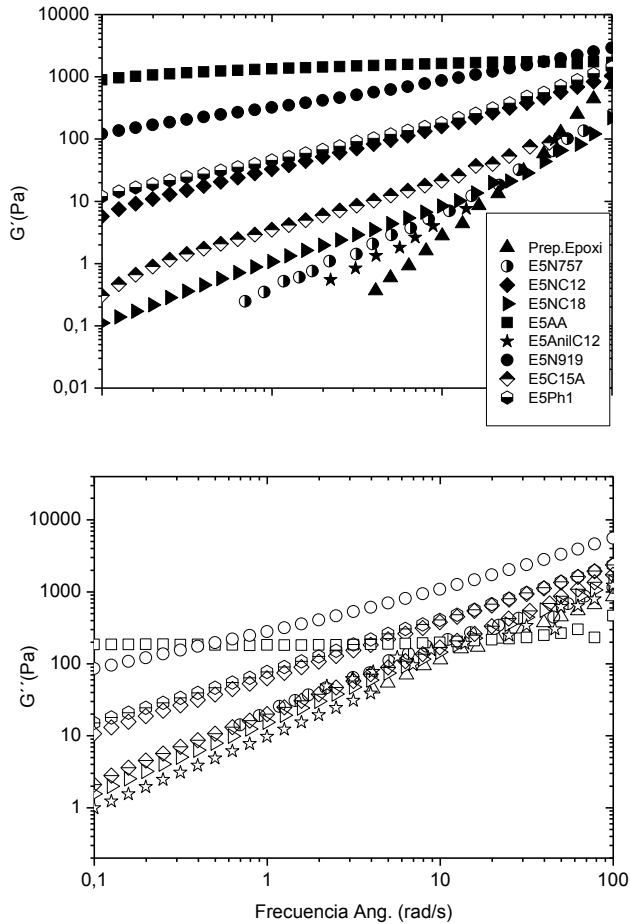


Figura 2.8 Módulo de almacenamiento, G' , símbolos llenos, y módulo de pérdidas, G'' , símbolos vacíos, en función de la frecuencia angular a 25°C para las dispersiones con una concentración de MMT de 5% en peso (pcr) en la matriz epoxi.

La Figura 2.8 refleja que a medida que las interacciones de la organoarcilla y la resina epoxi mejoran los módulos de almacenamiento de los nanocompuestos aumentan drásticamente comparado con los módulos que presenta la resina epoxi sola, y las pendientes de las curvas a bajas frecuencias disminuyen, presentando una región independiente con la frecuencia.

A bajas frecuencias, las propiedades viscoelásticas del nanocompuesto son muy sensibles a las interacciones polímero carga, mientras que la resina epoxi se comporta como un fluido Newtoniano [50, 58].

Para los sistemas que a bajas frecuencias se comportan como sólidos $G' > G''$, es decir, la influencia de la matriz epoxi es menor que la influencia de la carga, llega un momento en que a una determinada frecuencia, que es mayor a medida que el sistema contiene mayor concentración de carga, los tactoides o clusters de percolación son tan grandes, que experimentan interacciones de fricción que acaban destruyendo tal estructura de red formada; y como consecuencia se observa una intersección de G'' sobre G' originando el paso a comportamiento de líquido donde $G' < G''$ [50, 55].

El proceso de agregación de las partículas con la temperatura se puede estudiar mediante la aplicación de rampas de temperatura a una frecuencia angular determinada.

La viscosidad puede presentar un comportamiento tipo Arrhenius [59]:

$$\eta = A \cdot e^{\frac{B}{T}} \quad [2.16]$$

donde T es la temperatura absoluta y, A y B son constantes de la mezcla en cuestión. A medida que disminuye la temperatura la viscosidad aumenta rápidamente.

Si representamos la dependencia de la viscosidad con la temperatura podría observarse la aparición de un *plateau* o meseta para algunas mezclas, lo cual sugiere una transición microestructural debida a la formación de una estructura de gel como consecuencia de interacciones de tipo hidrofóbico [60, 63].

2.3 Objetivos

El objetivo de este capítulo es la modificación de silicatos laminares para aumentar su afinidad con una matriz epoxi mediante la sustitución de iones Na^+ por otro tipo cationes. Además se estudiará la influencia de la longitud de la cadena del catión en la intercalación del monómero epoxi entre las láminas de silicatos. Estos organosilicatos laminares se dispersan en el monómero epoxi y se estudia su comportamiento por reología y difracción de rayos X. En el primer trabajo se ha fijado como objetivos estudiar la dependencia sobre la galería interlámina de arcilla tipo montmorillonita modificada con moléculas rígidas tipo lineales de longitud variable, así como la disposición espacial que adopta la arcilla modificada con estas macromoléculas rígidas. El segundo trabajo tiene como objetivo estudiar el grado de dispersión de nanopartículas de montmorillonita organofílica (Nanofil 919) en una resina epoxi de bisfenol A mediante difracción de rayos X y reología bajo esfuerzo oscilatorio. Se pretende con el análisis de los resultados establecer relaciones entre el grado de interacción de las nanopartículas, según el modificador utilizado, y la matriz epoxi.

2.4 Referencias

- [1] A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojima, T. Karauchi and O. Kamigaito, *Polymer based molecular composites* 171 (1990) 45-50.
- [2] E. P. Giannelis, *Adv Mater* 8 (1) (1996) 29-35.
- [3] E. P. Giannelis, R. Krishnamoorti and E. Manias, *Polymer-Silicate Nanocomposites: Model Systems for Confined Polymers and Polymer Brushes* Springer Berlin / Heidelberg, 1999.
- [4] P. C. LeBaron, Z. Wang and T. J. Pinnavaia, *Applied Clay Science* 15 (1-2) (1999) 11-29.
- [5] R. A. Vaia, G. Price, P. N. Ruth, H. T. Nguyen and J. Lichtenhan, *Applied Clay Science* 15 (1-2) (1999) 67-92.

- [6] P. Verge, T. Fouquet, C. Barrere, V. Toniazzo, D. Ruch and Jooao A. S. Bomfim, *Composites Science and Technology*, 79 (18) (2013) 126-132.
- [7] S. Brindly and G. Brown, *Crystal structure of clay minerals and their X-ray diffraction*, Mineralogical Society, London, 1980.
- [8] P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky, *Chemistry of Materials* 4 (6) (1992) 1395-1403.
- [9] D. J. Greenland, *Journal of Colloid Science* 18 (7) (1963) 647-664.
- [10] M. Huskic, M. Zigon and M. Ivankovic, *Applied Clay Science*, (85) (2013) 109-115.
- [11] Siddheshwar B. Jagtap, V. Srinivasa Rao, Subir Barman and Debdatta Ratna, *Polymer*, 63 (20) (2015) 41-51
- [12] Fu-Chun Liu, En-Hou Han, wei Ke, N. Tang, J. Wan, Guilai Yin, J. Deng and K. Zhao, *Journal of Materials Science & Technology*, 29 (11) (2013) 1040-1046.
- [13] A. Blumstein, *Journal of Polymer Science Part A* 3 (7) (1965) 2665 - 2672.
- [14] R. Krishnamoorti, R. A. Vaia and E. P. Giannelis, *Chemistry of Materials* 8 (8) (1996) 1728-1734.
- [15] M. Chan, K. Lau, T.T. Wong, F. Cardona, *Applied Surface Science*, 258 (2) (2011) 860-864.
- [16] J. Wang and S. Qin, *Materials Letters*, 61 (19-20) (2007) 4222-4224.
- [17] G. Lagaly, *Solid State Ionics* 22 (1) (1986) 43-51.
- [18] R. A. Vaia, R. K. Teukolsky and E. P. Giannelis, *Chemistry of Materials* 6 (7) (1994) 1017-1022.
- [19] M. Chan, K. Lau, T. Wong and M. Ho. D. Hui, *Composites Part B: Engineering*, 42 (6) (2011) 1708-1712.
- [20] S. K. Sahoo, S. Mohanty and S. K. Nayak, *Thermochimia Acta*, 614 (20) (2015) 163-170
- [21] E.M.S. Azzam, S.M. Sayyah and A.S. Taha, *Egyptian Journal of Petroleum* (22) (2013) 493-499.
- [22] B. V. Derjaguin and L. Landau, *Acta Physicochim* 14 (1941) 633-662.

- [23] E. J. W. Verwey and J. T. G. Overbeek, *Theory of the stability of Lyophobic Colloids*, Amsterdam, 1948.
- [24] W. B. Russel, D. A. Saville and W. Schowalter, *Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1989., 1898.
- [25] W.-H. Shih, W. Y. Shih, S.-I. Kim, J. Liu and I. A. Aksay, *Physical Review A* 42 (8) (1990) 4772.
- [26] S. S. Narine and A. G. Marangoni, *Physical Review E* 59 (2) (1999) 1908.
- [27] E. Picard, H. Gauthier, J.-F. Gérard and E. Espuche, *Journal of Colloid and Interface Science* 307 (2) (2007) 364-376.
- [28] P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *Chemistry of Materials* 6 (10) (1994) 1719-1725.
- [29] T. Lan and T. J. Pinnavaia, *Chemistry of Materials* 6 (12) (1994) 2216-2219.
- [30] T. Lan, P. D. Kaviratna and T. J. Pinnavaia, *Chemistry of Materials* 7 (11) (1995) 2144-2150.
- [31] T. Lan, D. Kaviratna and T. J. Pinnavaia, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 57 (6-8) (1996) 1005-1010.
- [32] G. Lagaly, *Solid State Ionics* 22 (1) (1986) 43-51.
- [33] P. Thomas Kelly, *Preparation, Characterization and Properties of Montmorillonite/Epoxy Compounds*, Case Western Reserve University, 1994.
- [34] Z. Wang and T. J. Pinnavaia, *Chemistry of Materials* 10 (7) (1998) 1820-1826.
- [35] C. G. Chen and D. Curliss, *Nanotechnology* 14 (6) (2003) 643-648.
- [36] M. Lai and J.-K. Kim, *Polymer* 46 (13) (2005) 4722-4734.
- [37] H. Koerner, D. Misra, A. Tan, L. Drummy, P. Mirau and R. Vaia, *Polymer* 47 (10) (2006) 3426-3435.
- [38] Ole Becker, G. P., S. R. J., V. Peter and J. Halley, *Polymer Engineering & Science* 43 (3) (2003) 850 - 862.
- [39] Mangeng Lu and M. S. S. Kim, *Polymer Engineering & Science* 39 (2) (1999) 274 - 285.
- [40] Nara Altmann and P. J. Halley, *Polymer International* 52 (1) (2003) 113 - 119.

- [41] Nara Altmann, P. J. Halley, J. Cooper-White and J. Lange, *Macromolecular Symposia* 169 (1) (2001) 171 - 177.
- [42] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, New York, 1980.
- [43] S. S. Sternstein and A. J. Zhu, *Macromolecules* 35 (19) (2002) 7262-7273.
- [44] T. F. Tadros, *Solid-Liquid Dispersions*, London, 1987.
- [45] S. Raghavan, M. W. Riley, P. S. Fedkiw and S. A. Khan, *Chemistry of Materials* 10 (1) (1998) 244-251.
- [46] J.-N. Paquien, J. Galy, J.-F. Gérard and A. Pouchelon, *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects* 260 (1-3) (2005) 165-172.
- [47] H. Shirono, Y. Amano, M. Kawaguchi and T. Kato, *Journal of Colloid and Interface Science* 239 (2) (2001) 555-562.
- [48] P. Cassagnau, *Polymer* 44 (8) (2003) 2455-2462.
- [49] P. Potschke, T. D. Fornes and D. R. Paul, *Polymer* 43 (11) (2002) 3247-3255.
- [50] D. Wu, C. Zhou, Z. Hong, D. Mao and Z. Bian, *European Polymer Journal* 41 (9) (2005) 2199-2207.
- [51] K. M. Lee and C. D. Han, *Polymer* 44 (16) (2003) 4573-4588.
- [52] K. Okada, T. Mitsunaga and Y. Nagase, *Rheology Journal Korea-Australia* 15 (1) (2003) 45-50.
- [53] J. F. Steffe, *Rheological Methods in Food Process Engineering*,
- [54] D. F. Wu, C. X. Zhou, W. Yu and X. Fan, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 43 (19) (2005) 2807-2818.
- [55] H. A. Barnes and J. F. Hutton, *An Introduction to rheology*, 1998.
- [56] G. Reydet, J. P. Pascault, A. Bonnet, F. Court and L. Leibler, *Macromol. Symp.* 198 (2003) 309-322.
- [57] Y. Jin, H. Zhang, Y. Yin and K. Nishinari, *Carbohydrate Research* 341 (1) (2006) 90-99.
- [58] W.-H. Shih, W. Y. Shih, S.-I. Kim, J. Liu and I. A. Aksay, *Physical Review A* 42 (8) (1990) 4772.
- [59] T. S. Awad, M. A. Rogers and A. G. Marangoni, *Journal of Physical Chemistry B*

108 (1) (2004) 171-179.

[60] S. S. Narine and A. G. Marangoni, Fractal nature of fat crystal networks, *Physical Review E* 59 (2) (1999) 1908.

[61] R. M. Webber, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (1) (2001) 195-203.

[62] F. Pignon, A. Magnin, J.-M. Piau, B. Cabane, P. Lindner and O. Diat, *Physical Review E* 56 (3) (1997) 3281.

[63] N. Vetier, S. Banon, V. Chardot and J. Hardy, *Journal of Dairy Science* 86 (8) (2003) 2504-2507.

LAYER SPACING OF MONTMORILLONITES MODIFIED WITH RIGID RODS

Lorena SOLAR², Rodrigo NAVARRO¹ Clara GÓMEZ² and Helmut

REINECKE*¹

¹ Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC

Juan de la Cierva 3, 28006 MADRID, Spain

² Institut de Ciencia dels Materials,

Dr Moliner 50, 46100 Burjassot (VALENCIA), Spain

Received: 6 February 2007. Accepted: 22 March 2007

Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2007, 7, 1-6

DOI 10.1166/jnn.2007.859

ABSTRACT

The dependence of the interlayer distance in modified montmorillonite clays on the length of rigid rod molecules used for clay organophilization is studied. Therefore, a series of fully aromatic ammonium salts of different length has been synthesized. The interlayer distance is determined by X-ray diffraction, the quantity of the modifier incorporated in the clay is obtained by thermogravimetric analysis. It is shown that the distance between layers in the modified clay does not depend on the length of the modifier used. This fact leads to the conclusion that rigid rods must be oriented parallel to the clay layers. On the other hand, the molar percentage of modifier molecules incorporated in the clay structure depends on the length of the rigid rods in the sense that shorter molecules are considerably easier to incorporate than longer ones.

1. INTRODUCTION

Polymer/inorganic nanocomposites based on the intercalation of polymer chains into organically modified layered silicates form a class of nanocomposites that have recently received considerable attention [1-25], because they often exhibit superior physical, mechanical and thermal properties to conventional mineral-filled composites or unfilled polymers. Montmorillonite clay is one of the most commonly used layered silicate [26]. Since natural clay is hydrophilic, it is very important to improve its organophilicity so that it becomes compatible with organic polymers and a dispersions on a nano scale of the clay within the polymer matrix becomes possible. It has for long been known that the most efficient way for clay modification is an ion exchange of the sodium, potassium or calcium ions which hold the layers together by electrostatic forces. These interlayer cations are usually replaced by alkylammonium cations [27-30], rendering the layered silicates "organophilic." The large onium cations widen the initial interlayer distance from initially about 1 nm to a manifold of this value facilitating in this way the desired exfoliation of the clay layers. In the most cases modification of layered silicates has been carried out using ammonium or phosphonium salts with flexible alkyl chains studying the relation between the chain length and the layer spacing observed after the ion-exchange reaction. It is widely accepted that the longer the alkyl chain used the larger the d spacing between galleries [1]. However, there seems to exist a critical spacing of around 4 nm which is not exceeded because longer chains prefer to fold or are inclined to the basal plane of the clay mineral. A second disadvantage of the use of aliphatic ammonium salts as the modifier is the fact of their reduced thermal stability [39] being the upper service temperature only around 170°C before degradation by Hoffmann elimination [40] takes place.

The aim of the present paper is the preparation of monomorillonite clays organophilized with rigid rod molecules of different length. On the one hand one can expect that larger d-spacings than those observed with aliphatic ammonium salts should be possible due to the rigidity of these new modifiers that do not allow

folding. On the other hand, the purely aromatic ammonium salts used here should lead to modified clays with an elevated thermal stability. In addition to the potential for the preparation of polymer nanocomposites, intercalation of aromatic dyes is being considered as a route to increase photo-oxidative stability of organic molecules and thus improve colour fastness.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

2.1. Materials

4-anisidine, 4-nitrobenzoyl chloride, 4-methoxyphenol, 4-hydroxybenzoic acid, were purchased from the Aldrich Chemical Co.

The pristine clay, sodium montmorillonite (Na-clay), was provided by Sud Chemie. Its ion exchange capacity is 1 meq/g. All the above materials were used as received without further purification.

2.2. Synthesis of the Modifiers Used

1, (4-Methoxyphenyl) 4-nitrobenzoate: To a 100 mL, 2 necks, round-bottom flask equipped with a condenser and nitrogen inlet tube were added 4-nitrobenzoyl chloride (1.0 g, 5.4 mmol), NEt_3 (0.6 mL, 5.4 mmol) and 25 mL of chloroform. The reaction mixture was cooled to -20°C and a chloroform solution (25 mL) of 4-methoxyphenol (670 mg, 5.4 mmol) added dropwise. The reaction temperature was maintained for 30 min at -20°C and then at reflux for 2h. After cooling to room temperature, the ammonium salt was removed by washing with a 10% NaHCO_3 aqueous solution and with distilled water. The organic phase was dried over magnesium sulphate and the solvent removed by distillation. The residue was purified by chromatography on silica gel using $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexane}$ (5:1) as eluent. $^1\text{H-NMR}$ analysis (300 MHz, DMSO-d_6 , 20°C): (δ , J (Hz) ppm) 8.38-8.35 (m, 4H), 7.14 (d, J = 9.0, 2H), 6.95 (d, J = 9.0, 2H), 3.75 (s, 3H). Yield: 1.22g (83%).

R2, (4-Methoxyphenyl) 4-aminobenzoate: A mixture of **1** (2.11g 7.7 mmol), 5% palladium on activated carbon (200mg) and 60 mL of dried THF was shaken with

hydrogen at 30 psi at room temperature for 24 h. The solution was filtered to remove the catalyst, and then the solvent was evaporated. The crude product was purified by chromatography on silica gel using CH₂Cl₂ as eluent. ¹H-NMR analysis (300 MHz, DMSO-d⁶, 20 °C): (δ, J (Hz) ppm): 7.92 (d, J = 9.0, 2H), 7.03 (d, J = 8.9, 2H), 6.84 (d, J = 8.9, 2H), 6.61 (d, J = 9.0, 2H), 4.03 (br, 2H, NH₂), 3.74 (s, 3H). Yield: 1.78g (95%).

2, 4-(Oxycarbonyl)phenyl 4-nitrobenzoate: 4-hydroxybenzoic acid was treated with 4 nitrobenzoyl chloride according to the procedure described for **1**. Yield: 80%.

3, 4-(Chlorocarbonyl) phenyl 4-nitrobenzoate: To a 250 mL, one neck, round-bottom flask equipped with a condenser were added 9 g of **2** (31.3 mmol), 100 mL of SOCl₂ and 0.5 mL of DMF as catalyst. The mixture was heated at reflux for 2.5 h. The excess of SOCl₂ was then removed by distillation, and the product used for the next step without further purification. Yield: 8.56 g (90%).

4, (4-Methoxyphenyloxycarbonyl)phenyl-4-nitrobenzoate: 4-methoxyphenol was treated with **3** according to the procedure described for **1**. The residue was purified by chromatography (silica gel, CH₂Cl₂-Hexane, 3:1) ¹H NMR analysis (300 MHz, DMSO-d⁶, 20 °C): (δ, J (Hz) ppm): 8.57-8.41 (m, 4H), 8.29 (d, J = 8.9, 2H), 7.64 (d, J = 8.9, 2H), 7.28 (d, J = 9.0, 2H), 7.06 (d, J = 9.0, 2H), 3.83 (s, 3H). Yield: 85%.

R3, 4-(4-Methoxyphenyloxycarbonyl)phenyl-4-aminobenzoate: After three vacuum/H₂ cycles to remove air from the reaction medium, a mixture of **4** (2.5g, 6.3 mmol) and 5% Pd/C (125 mg, 5% of the substrate) in 50 mL of dried THF was stirred at room temperature in a hydrogenator under a pressure of 30 psi for 24h. The reaction mixture was filtered and the filtrate was concentrated under reduced pressure. After removal of the solvent, the crude product was purified by flash chromatography on silica gel (CH₂Cl₂) to afford the amino derivative **R3**. ¹H-NMR analysis (300 MHz, DMSO-d⁶, 20 °C): (δ, J (Hz) ppm): 8.21 (d, J = 8.9, 2H), 7.89 (d, J = 9.0, 2H), 7.30 (d, J = 8.9, 2H), 7.03 (d, J = 8.8, 2H), 6.84 (d, J = 8.8, 2H), 6.61 (d, J = 9.0, 2H), 3.73 (s, 3H). Yield: 2.18g (95%)

5, 4-(4-(4-Methoxyphenyloxycarbonyl) phenylaminocarbonyl)phenyl-4-nitrobenzoate):To a 250 mL flask were added 2.5g of **3** (8.2 mmol), NEt₃ (1.1 mL,

8.2 mmol) and 75 mL of chloroform. A chloroform solution (25 mL) of **R2** (2.0g, 8.2 mmol) was added dropwise. The mixture was heated to reflux for 2h. At the end of the reaction, monitored by TLC, the solution was concentrated in vacuum and the residue washed with CH₂Cl₂/H₂O (1:1, 100 mL). The aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (2x50 mL) and the combined organic layers were washed with 5% solution of NaHCO₃ and with distilled water. The product was then dried over sodium sulphate and purified by chromatography on silica gel using CH₂Cl₂/Hexane (3:1) as eluent. ¹H-NMR analysis (300 MHz, DMSO-d₆, 20 °C): (δ, J (Hz) ppm): 8.46-8.33 (m, 4H), 8.19-8.05 (m, 4H), 7.99 (d, J = 9.0, 2H), 7.54 (d, J = 9.0, 2H), 7.18 (d, J = 8.9, 2H), 6.98 (d, J = 8.9, 2H), 3.77 (s, 3H). Yield: 2.00g (83%)

R4, 4-(4-(4-Methoxyphenyloxycarbonyl) phenylaminocarbonyl)phenyl)-4-aminobenzoate: The title compound was prepared according to the procedure described for nitro derivative **1**. ¹H-NMR analysis (300 MHz, DMSO-d₆, 20 °C): (δ, J (Hz) ppm): 10.8 (br, 1H, NH), 8.20-7.96 (m, 6H), 7.80 (d, J = 8.9, 2H), 7.39 (d, J = 8.9, 2H), 7.18 (d, J = 9.0, 2H), 6.99 (d, J = 9.0, 2H), 6.63 (d, J = 9.0, 2H), 6.25-6.21 (br, 1H, NH). Yield: 96%.

2.3. Formation of Ammonium Salts

To a magnetically stirred THF solution (25 mL) of compounds **R1-R4** (2.50 mmol) cooled to -20°C a solution of H₂SO₄ (2.50 mmol) in anhydrous THF (25 mL) was added dropwise. The reaction temperature was maintained for 1h at -20°C. After heating to room temperature, the solvent was evaporated and the ammonium salt formed used for the modification reaction without further purification.

2.4. Modifier Characterization

The chemical structure of the modifier molecules was determined by ¹H NMR and IR-spectroscopy. Spectra were recorded at 25°C on a 300 MHz XL Varian

spectrometer operating at 300 Mhz using 5% solutions in deuterated dimethyl sulfoxide.

IR. Measurements were performed on thin solvent cast films of the modified polymers using a FTIR spectrometer of Perkin-Elmer Spectrum-One.

2.5. Clay Modification

6 g of Na-montmorillonite (Na-clay) was dispersed in 150 g of deionized water for 24 h at room temperature. A solution containing the desired quantity of modifier salt was added and the mixture heated up to 80°C for 12 hours. The precipitate formed was filtered off. To ensure complete removal of sulphate anions the precipitate was washed repeatedly until no further formation of BaSO₄ was observed after addition of a 0.1 N BaCl₂ to the washing water. Finally, the product was dried in a vacuum oven.

2.6. Characterization of Modified Clay

X-ray diffraction (XRD) was used to characterize the change of the gallery distance of the modified clays. XRD patterns were obtained using a Rigaku Rotaflex powder diffractometer equipped with Cu K α generator ($\lambda = 1.5404 \text{ \AA}$); generator tension was 50 kV, and the current was 20 mA. The layer spacing of the compounds was calculated from the measured reflection angles using the Bragg equation.

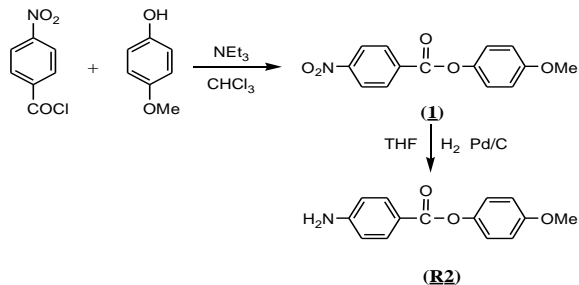
Thermogravimetric measurements were carried out on a Setaram Setsys 92-12 under oxygen flow. The temperature range was 25-1000°C with a heating rate of 10°C/min.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Synthesis of Rigid Rod Ammonium Salts

In this work four aniline based aromatic amines of different length were prepared. The first compound (**R1**) of this series is 4-anisidine which is commercially available.

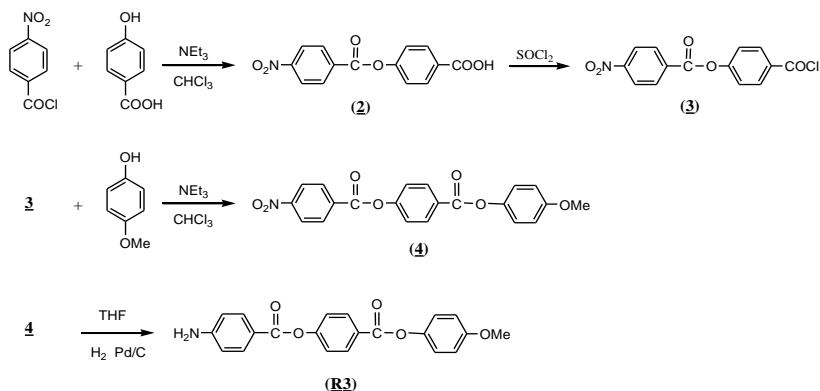
For the synthesis of compound **R2** with two aromatic units, 4-nitrobenzoyl chloride was esterified with 4-methoxy phenol (Scheme 1). The corresponding amine is obtained by reduction of the nitro group with hydrogen using a Pd/C catalyst.



Scheme 1

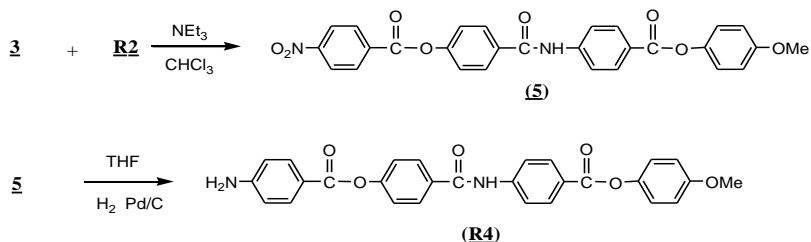
Under the chosen conditions the reaction is highly selective with respect to the nitro group that is reduced quantitatively leaving the ester unaffected.

R3 is prepared by a 4-step synthesis (Scheme 2).



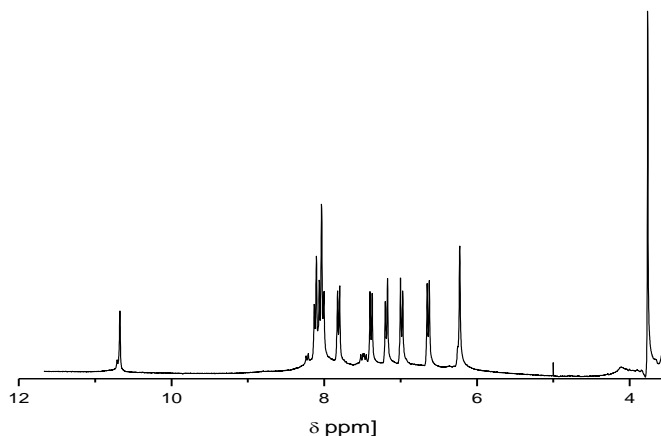
Scheme 2

In the first step 4-nitrobenzoyl chloride is esterified with 4-hydroxybenzoic acid. This intermediate is transformed to the corresponding acid chloride which then reacts with 4-methoxyphenol and with **R2** to give compounds with 3 and 4 aromatic units, respectively. In the final step the nitro groups of the intermediates are reduced to give **R3** and **R4** (scheme 3), respectively. The $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **R3** is shown in Figure 1.



Scheme 3

Modification of montmorillonite clay is carried out in aqueous solution after transformation of **R1-R4** into the corresponding ammonium salts.

Figure 1: $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **R3**

3.2. Characterization of Organoclays

The structure of the modified clays has been studied by FTIR spectroscopy. In Figure 2 the IR spectrum of pristine montmorillonite is compared with that of modifier R1 and the spectrum of the corresponding organoclay. The unmodified clay shows basically the strong Si-O band at 1000 cm^{-1} , the most significant modifier signals are those of the C-H valence bond at 2850 cm^{-1} , a characteristic carbonyl

band at 1700 cm^{-1} corresponding to the ester groups and signals at 1600 and 1495 cm^{-1} corresponding to the C-C bonds of the aromatic rings. The organoclay shows bands from both, pure montmorillonite and R1 indicating qualitatively that a reaction between both components has taken place. In order to quantify the amount of modifier that has reacted with the clay thermogravimetric analysis was carried out.

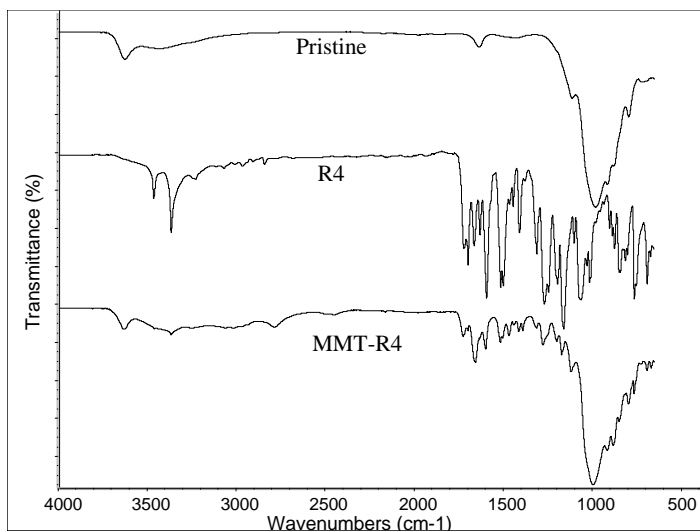


Figure 2. IR spectrum of pristine montmorillonite, R4, and montmorillonite modified with R4

The TGA results of the organo clays are depicted in Figure 3. In all cases at temperatures higher than approximately 750°C the organic material has completely burned and the sample weight becomes stable.

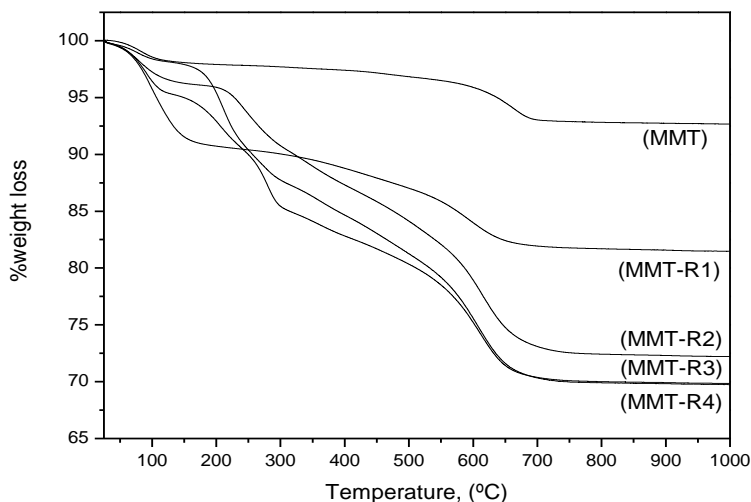


Figure 3: TGA of pristine montmorillonite and montmorillonite modified with R1-R4

From the weight loss at this temperature one can calculate the molar percentage of modifier that had been incorporated in the montmorillonite structure. In Table I the results from this study are summarised. It can be seen that the capacity of the layer structure to incorporate rigid molecules depends sensibly on the length of the modifier: the shorter the rigid rod the higher the number of molecules which are incorporated in the clay.

Table I. Characterization of montmorillonite clay modified with rigid rod compounds

Clay modified with	Length of modifiers* [nm]	% Weight loss according to TGA analysis	d-spacing of organoclay [nm]
R1	0.65	18	1.31
R2	1.29	27	1.34
R3	1.48	30	1.32
R4	2.67	30	1.36

*according to modelling using MM2 Chem 3D Ultra 9.0 to minimize energy

In all cases the ion exchange reaction with these aromatic ammonium salts have taken place with a relatively low yield (between 8 and 15 mol %) while nearly quantitative yields are reported for aliphatic salts using similar reaction conditions. This is clearly due to the higher flexibility and less steric hindrance of the latter ones. The most interesting aspect of this study was the question whether the distance between clay layers depends on the length of the rigid rods used for modification and if larger layer spacing than those obtained with aliphatic onium salts can be achieved. In principle two extreme cases of orientation are possible: the rigid rod can be situated parallel or perpendicular to the layer planes (Figure 5). In the case of a parallel orientation the length of the modifier molecule should not have any influence on the layer spacing as it is only the diameter of the rigid rod that determines the spacing (case B). On the other hand, if the modifier is situated perpendicular to the layer planes, the distance of the galleries depends on the dimension of the length axis of the rods and a linear dependence of the layer spacing on the length of the modifier should be observed (case A).

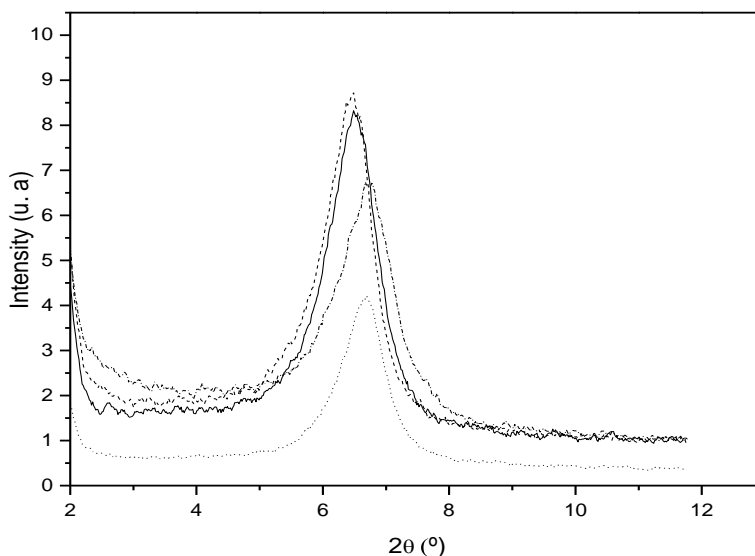


Figure 4: X-ray patterns of montmorillonite modified with R1 (dash- dot), R2 (solid), R3 (dott) and R4 (dash).

To answer the question whether case A or case B is realized by the system X-ray analysis of the prepared organo clays was carried out. In Figure 4 the X-ray patterns of the four synthesized compounds are shown. The measured d_{001} spacing of pristine montmorillonite suspended in water was determined to be 1.23 nm. This value is the same as documented in the literature [20, 21]. Concerning the modified clays it becomes evident that all of them show a reflection at smaller angles than does pristine clay indicating that an increase of the layer spacing has taken place in these materials. However, it turns out that in all cases a layer distance between 1.30 and 1.36 nm is measured. This finding is a clear indication that the rigid rods are located parallel to the clay layers like it is schematically shown in case B of Figure 5.

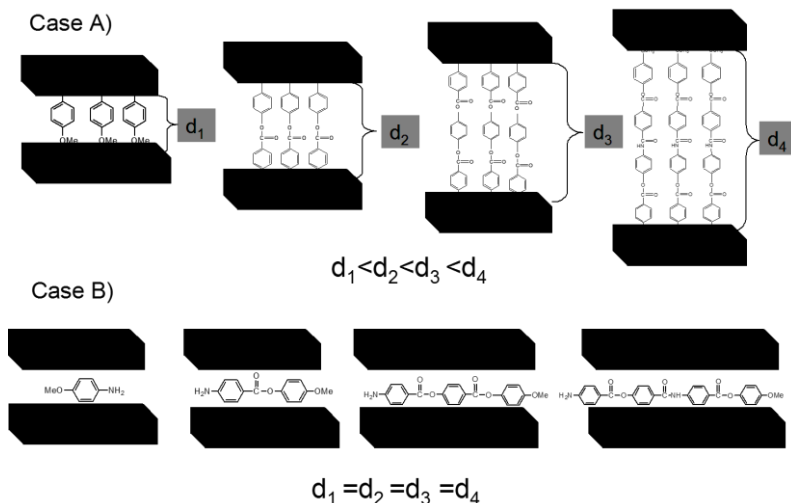


Figure 5: Schematic presentation of possible orientations of rigid rods within clay galleries

4. CONCLUSION

A series of aniline based rigid rods of different length has been synthesized and their corresponding ammonium salts used for the modification of Montmorillonite. TGA analysis has shown that between 8 and 15 mol % of rigid rods are incorporated between the clay layers. A comparative X-ray diffraction study of the compounds indicates that the rods are oriented parallel to the silicate layers. It is therefore not possible to open up the clay structure in this way. Future studies will be directed to the study of quaternary ammonium salts with four room filling rigid substituents.

ACKNOWLEDGEMENTS

We are grateful for the financial support received from the European Community in the frame of the network of excellence Nanofun Poly. Furthermore we are grateful to the Ministerio de Ciencia y Tecnología (Spain) (MAT2002-03485). L. Solar is also indebted for a FPI fellowship grant.

REFERENCES

- [1] E.P. Giannelis, R. Krishnamoorti and E. Manias *Adv Polym Sci* 138 (1999), p. 107.
- [2] R.A. Vaia, K.D. Jandt, E.J. Kramer and E.P. Giannelis *Macromolecules* 28 (1995), p. 8080.
- [3] R.A. Vaia and E.P. Giannelis *Macromolecules* 30 (1997), p. 7990.
- [4] E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu and T.C. Chung *Chem Mater* 13 (2001), p. 3516.
- [5] P.C. LeBaron and T.J. Pinnavaia. *Chem Mater* 13 (2001), p. 3760.
- [6] Y.S. Choi, M.H. Choi, K.H. Wang, S.O. Kim, Y.K. Kim and I.J. Chung *Macromolecules* 34 (2001), p. 8978.
- [7] X. Liu and Q. Wu *Polymer* 42 (2001), p. 10013.
- [8] R.K. Bharadwaj *Macromolecules* 34 (2001), p. 9189.
- [9] M. Alexandre, G. Beyer, C. Henrist, R. Cloots, A. Rulmont, R. Jérôme, P. Dubois *Chem Mater* 13 (2001), p. 3830.
- [10] H. Fong, R.A. Vaia, J.H. Sanders, D. Lincoln, A.J. Vreugdenhil, W. Liu, J. Bultman and C. Chen. *Chem Mater* 13 (2001), p. 4123.
- [11] T.K. Chen, Y.I. Tien and K.H. Wei *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 37 (1999), p. 2225.
- [12] H.Y. Byun, M.H. Choi and I.J. Chung *Chem Mater* 13 (2001), p. 4221.
- [13] P.B. Messersmith and E.P. Giannelis *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 33 (1995), p. 1047.
- [14] M.J. Solomon, A.S. Almusallam, K.F. Seefeldt, A. Somwangthanaroj and P. Varadan *Macromolecules* 34 (2001), p. 1864.
- [15] X. Huang, S. Lewis and W.J. Brittain *Macromolecules* 33 (2000), p. 2000.
- [16] J.T. Yoon, W.H. Jo, M.S. Lee and M.B. Ko *Polymer* 42 (2001), p. 329.
- [17] T. Agag, T. Koga and T. Takeichi *Polymer* 42 (2001), p. 3399.
- [18] J.C. Huang, Z.K. Zhu, X.D. Ma, X.F. Qian and J. Yin *J Mater Sci* 36 (2001), p. 871.

- [19] R.A. Vaia and E.P. Giannelis *Macromolecules* 30 (1997), p. 8000.
- [20] W. Xie, Z. Gao, W.P. Pan, D. Hunter, A. Singh and R. Vaia *Chem Mater* 13 (2001), p. 2979.
- [21] W. Xie, Z. Gao, K. Liu, W.P. Pan, R. Vaia, D. Hunter and A. Singh *Thermochim Acta* 367–368 (2001), p. 339.
- [22] D.M. Delozier, R.A. Orwoll, J.F. Cahoon, N.J. Johnston, J.G. Smith, Jr., J.W. Connell. *Polymer* 43 (2002), p. 813.
- [23] H. Liu, D.W. Kim, A. Blumstein, J. Kumar and S.K. Tripathy *Chem Mater* 13 (2001), p. 2756.
- [24] J.C. Huang, Z.K. Zhu, X.F. Qian, J. Yin and Y.Y. Sun *Polymer* 42 (2001), p. 873.
- [25] Y. Yang, Z. Zhu, J. Yin, X. Wang and Z. Qi *Polymer* 40 (1999), p. 4407.
- [26]. Kaviratna PD, Lan T and Pinnavaia TJ, *Polym Prepr Am Chem Soc Div Polym Sci* 35: 788 (1994).
- [27]. S.A. Boyd, M.M. Mortland and C.T. Chiou, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52 (1988), p. 652.
- [28] J.F. Lee, J.R. Crum and S.A. Boyd, *Environ. Sci. Technol.* 23 (1989), p. 1365.
- [29] T. Rheinländer, E. Klumpp, M. Rosbach and M.J. Schwuger, *Prog. Colloid Interface Sci.* 89 (1992), p. 1999.
- [30] T.C.G. Kibbey and K.F. Hayes, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993), p. 2168.
- [31] Moraru VN. *Applied Clay Science* 19 (1-6): 11-26 Sp. Iss. SI JUL 2001
- [32]. Le Pluart L, Duchet J, Sautereau H, Gerard JF *Journal of Adhesion* 78 (7): 645-662, 2002.
- [33] Hodorowicz M, Stadnicka K, Czapkiewicz *Journal of Colloid and Interface Science* 290 (1): 76-82, 2005.
- [34] Kalendova A, Pospisil M, Kovarova L, *Plastics Rubber and Composites* 33 (7): 279-285 2004.
- [35] Garcia MT, Campos E, Sanchez-Leal J, *Tenside Surfactants Detergents* 41 (5): 235-239, 2004.
- [36] Swearingen C, Wu J, Stucki J *Environmental Science & Technology* 38 (21): 5598-5603, 2004.

- [37] Willms C, Li ZH, Allen L, *Applied Clay Science* 25 (3-4): 125-133, 2004
- [38] Osman MA, Ploetze M, Skrabal P, *Journal of Physical Chemistry B* 108 (8): 2580-2588, 2004.
- [39] Walid H. Awad, Jeffrey W. Gilman, Marc Nyden, Richard H. Harris, Jr., Thomas E. Sutto, John Callahan, Paul C. Trulove, Hugh C. DeLong and Douglas M. Fox. *Thermochimica Acta* 409-1, 2004, p 3-11.
- [40] Xie W, Gao ZM, Pan WP, *Chemistry of Materials* 13 (9): 2979-2990, 2001.

Viscoelastic Behaviour of Epoxy Prepolymer/Organophilic Montmorillonite Dispersions

Lorena Solar ^a, Andrés Nohales ^a, Rafael Muñoz-Espí ^{b,1}, Daniel López ^c, Clara
M. Gómez ^{a,*}

^a Departament de Química Física & Institut de Ciència dels Materials
(ICMUV), Universitat de València, Dr Moliner 50, 46100 Burjassot, Spain

^b Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Ackermannweg 10, 55128
Mainz, Germany.

^c Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Juan de la
Cierva 3, 28006 Madrid, Spain.

Received: 30 January 2008. Accepted: 2 June 2008

Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2008, 46, 1837-1844

DOI 10.1002/polb.21517

ABSTRACT

Dispersions of a bisphenol A-based epoxy resin with an organophilic montmorillonite (Nanofil 919) were studied by X-ray diffraction and oscillatory shear rheometry. X-ray studies reveal that the clay is intercalated by the epoxy and forms stable dispersions. The viscoelastic behaviour of the nanodispersions was measured as a function of the Nanofil concentration and temperature. An increase in both G' and G'' moduli was detected as the concentration increases. Furthermore, a transition from a liquid-like behaviour, at low temperatures, to a solid-like behaviour at higher temperatures was observed for all the samples. This transition is accounted for the formation of a percolated structure of interconnected tactoids through hydrophobic interactions.

Introduction

Epoxy resins are one of the most important classes of thermosetting polymers [1]. The addition of additives or modifiers (catalysts, diluents, fillers, resinous modifiers, elastomeric modification, etc.) to the two main ingredients (the epoxy prepolymer and the hardener) is frequently adopted to change the characteristics of the uncured resin (e.g., rheological features, miscibility, curing kinetics.) or the properties of the final material (e.g., fracture behaviour) [1-7].

Over the past decade, nanoscale polymer–inorganic composites have attracted much attention from both industry and academia because they frequently exhibit unexpected properties [8]. Polymer-layer silicate nanocomposites (PLSN) are representative of these materials, consisting of 1-nm thick aluminosilicate layers dispersed in a polymer matrix [9,10]. These nanometric fillers can greatly improve thermomechanical and barrier properties of polymers and lead to more inexpensive and lightweight materials than the macroscopically filled polymers. It has been found that when the silicate layers are exfoliated (i.e., individually dispersed) in the polymer matrix the maximum enhancement in properties is attained. In this direction, organophilic silicate fillers are employed to improve the clay dispersion [5-10].

The processing of nanocomposites requires information on their rheological properties. During the past decade, a large number of papers dealing with the rheology of silicate-based nanocomposites have been published [3, 11-22]. Rheometry has been recognized as a powerful tool for investigating the internal microstructures of nanocomposites, such as the state of dispersion of clay and the confinement effect of silicate layers on the motion of polymer chains. The rheology of epoxy silicate suspensions has been shown to be dependent on the amount of silicate exposed to the polymer, influenced by silicate dispersion, silicate content and physicochemical interactions between the monomer and the silicate surface. If the silicate concentration is kept constant, the primary factor determining the viscosity of an epoxy prepolymer/layered silicate is the silicate delamination.

Therefore, the rheological properties are related to the distortion or deformation of the nanodispersions. Despite of its importance, the dependence of rheological properties on the intercalated/exfoliated structures and the surface characteristics between the polymer chains and clays have not been thoroughly investigated. In this context, oscillatory measurements can be useful to study the durability of the nanodispersions in the presence of vibration or external stress.

In the present work, we have prepared epoxy prepolymer/organophilic montmorillonite (MMT) dispersions with different MMT content, monitoring their rheological behaviour at different temperatures. The response of nanocomposites to oscillatory shear deformations was investigated. This may provide important information for understanding the relationship between the rheological behaviour of the dispersions and their microstructure. Investigations on the rheological properties of this system under reaction and on the structure to properties relationships will be presented in a further paper. Here, we investigate how the self-organization of the organoclay in the epoxy prepolymer suspension depends on the experimental parameters. The understanding of the mechanism and the parameters governing the morphology of these dispersions will contribute to the development and design of new structure-controlled epoxy nanocomposites.

Experimental

Materials

The epoxy resin used was Araldite® GY 250, a commercial diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) kindly provided by Vantico Spain. The epoxy content was 5.34 eq/kg, as determined by acid titration, with a weight per equivalent of 187.3 g/eq and a hydroxyl/epoxy ratio of 0.122.

The commercial organophilic montmorillonite clay Nanofil919 (Süd Chemie), modified with dimethyl, benzyl, hydrogenated tallow, quaternary ammonium ion, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{PhHT}$ (2MBHT), was used for epoxy reinforcement. Its silicate layers have a length of ca. 200 nm and a thickness of ca. 1 nm and a cation exchange capacity of 75 meq/ 100 g.

Sample Preparation

The dried organoclay was slowly added to the required amount of epoxy prepolymer and then dispersed by a high-speed mixer Dispermat® CN20 (VMA-Getzmann GMBH, Germany) at 7600 rpm with a 5-cm diameter disk for 25 min. The mixture was completely degassed under vacuum at 75 °C. The Nanofil loading expressed as grams per hundred grams of resin (phr) were: 0, 1, 2, 5 and 7 phr.

X-Ray Diffraction

X-ray diffraction (XRD) patterns were registered on a Seifert analytical X-ray 3003 TT diffractometer equipped with $\text{Cu K}\alpha$ X-ray radiation and a curved crystal graphite monochromator, operating at 40 kV and 40 mA. The organoclay powder and the epoxy/organoclay hybrids were mounted on a sample holder with a large cavity and a smooth surface was obtained by pressing it with a glass plate. Samples were scanned at diffraction angles (2θ) from 1° to 10° with a step scan of 0.02° per point and a scan rate of 0.5° per min.

Rheological Measurements

Rheological oscillatory measurements were carried out on a controlled stress rheometer (TA Instruments AR1000N), equipped with a parallel plate geometry using 25 mm diameter plates at different temperatures. The thickness of the samples was about 1.0 mm. Dynamic rheology, performed under oscillatory test, is the preferred technique for detecting microstructural features [23]. Stress sweeps at 10 rad s⁻¹ were performed to evaluate the viscoelastic behaviour of the dispersions at different temperatures (5, 25, 75 and 120 °C) and Nanofil concentrations. To evaluate the characteristics of a viscoelastic material, it is customary to examine the frequency spectrum showing the storage shear modulus, G' , and the loss shear modulus, G'' , as a function of frequency, ω . Frequency sweeps were performed at an oscillatory stress of 0.5 Pa, which is within the region of lineal viscoelastic response (LVR), in the range from 0.1 to 100 rad s⁻¹ at 25 °C. To study microstructural changes with temperature, heating and cooling temperature ramps, were applied in the range 25-120 °C, at a frequency of 10 rad s⁻¹ within LVR. Before each dynamic experiment, a steady pre-shear was performed at a shear rate of 500 s⁻¹ for 5 min, followed by a 120-min resting time. This procedure was necessary to erase any previous shear history and to ensure that the material had reached its equilibrium structure, so that the dispersions had relaxed and were in the same reference state before mechanical solicitation.

3. Results and discussion

The interlayer spacing of the clay can be determined from the position of the XRD peak corresponding to the (001) basal reflection. Figure 1 shows the XRD patterns of Nanofil 919 (Nan919) and epoxy/Nan919 dispersions with different loadings.

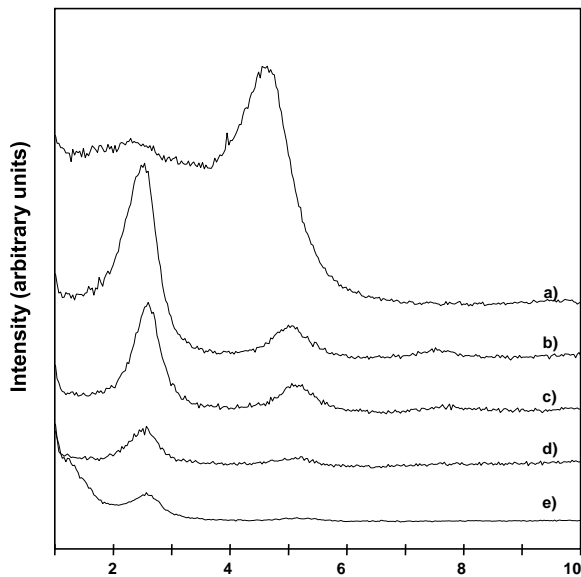


Figure 1. XRD patterns of epoxy/Nanofil hybrids at different clay loadings in grams of silicate per hundred grams of resin (phr): (a) Nanofil 919, (b) 7 phr, (c) 5 phr, (d) 2 phr and (e) 1 phr

The (001) reflection of the Nan919 powder is observed at $2\theta = 4.610^\circ$, which according to the Bragg's equation corresponds to a basal spacing of 1.915 nm. Since the platelets are 1 nm thick, the interlayer distance is about 1.1 nm, approximately 0.8 nm larger than the sodium montmorillonite interlayer distance [24]. When mixed with epoxy prepolymer, all the hybrids exhibit clear regular layered structure demonstrated by the presence of two diffraction peaks in the low angle region. The peak at $2\theta = 2.8^\circ$ correspond to higher interlayer spacing than the calculated for the Nanofil. This indicates the ability of the epoxy prepolymer to intercalate in the organoclay galleries. The interlayer spacing of the organophilic clay increases about

1.484 nm for the epoxy/Nanofil hybrids with respect to the Nanofil. This indicates that the epoxy chains diffuse into the gallery of the clay and the interspacing of silicate layers is swollen to larger distances. The other reflection detected in the epoxy/nanofil hybrids is centered at around $2\theta = 5^\circ$ ($d_{002} = 1.73$ nm)[10,12]. This peak is similar to the one detected for the pure Nanofil. These reflections correspond to a predominantly intercalated epoxy/Nanofil structure. [3, 5, 9, 10, 12-13], with an increase in disorder with respect to the pure Nanofil. The organophilic nature of the alkylammonium treated clay allows the epoxy molecules to migrate between the layers. As one could expect, the peaks intensity increases with the concentration of Nanofil.

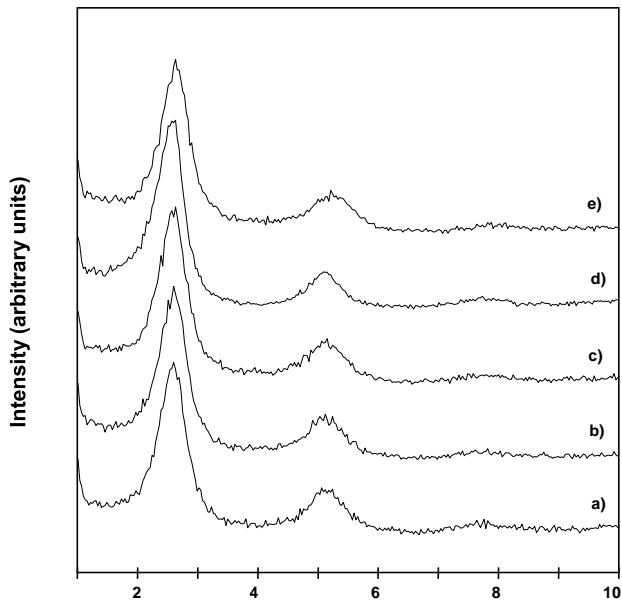


Figure 2. XRD patterns of Epoxy/Nanofil dispersions at 5 phr of Nanofil taken at different times, t , after the mixing procedure: (a) $t = 0$ h, (b) $t = 24$ h, (c) $t = 3$ days, (d) $t = 7$ days, (e) $t = 2$ months

To ascertain the stability of the dispersions, XRD scans of the hybrids at 5 phr of Nanofil were taken after different times of the mixing period (see Figure 2). The same patterns as in Figure 1 have been monitored for the epoxy/Nanofil dispersions. The diffraction peaks obtained at different times are the same

indicating that the dispersion is stable during the two months period and that the clay particles remain unaffected after the mixing process if annealed at ambient temperature [25].

The disappearance of the XRD diffraction peak has been related with the existence of a mainly exfoliated nanocomposite [26], which is not the situation of the present paper. According to Ray and Okamoto [10] different types of polymer layered silicate (PLS) nanocomposites are thermodynamically achievable depending on the strength of interfacial interactions between the polymer matrix and layered silicate. These types can be classify as: (a) *intercalated nanocomposites*, consisting of a regular insertion of the polymer in between the silicate layers; (b) *flocculated nanocomposites*, in which the silicate layers are sometimes flocculated due to hydroxylated edge–edge interaction; and (c) *exfoliated nanocomposites*, in which the individual clay layers are dispersed in the matrix forming a monolithic structure with average distances that depend on the clay loading. The nanodispersions epoxy/Nan919 can be considered as mainly flocculated/intercalated structures since diffraction peaks still remain in the diffractogram.

The rheological behaviour of the samples was determined under oscillatory shear to be related with the micro-/nanostructure present in the system. Note that our dispersions are two-component systems where the continuous phase is an epoxy-prepolymer (low molar mass) and the disperse phase is an organophilic laminar clay, Nanofil 919.

The storage (G') and loss moduli (G'') were recorded as a function of the oscillatory stress at 10 rad/s to determine the linear viscoelastic region (LVR). G' and G'' moduli are presented in Figure 3 as a function of the Nanofil concentration at 25 °C. The epoxy prepolymer shows a linear viscoelastic behaviour at 25 °C below approximately 10 Pa oscillatory stress (Figure 3), with $G'' \gg G'$ and a slight decrease in G' and G'' as the stress increases, typical for uncharged liquids [15]. As the concentration of Nanofil increases, the linear viscoelastic region (LVR) widens, and the moduli, G' and G'' , increase.

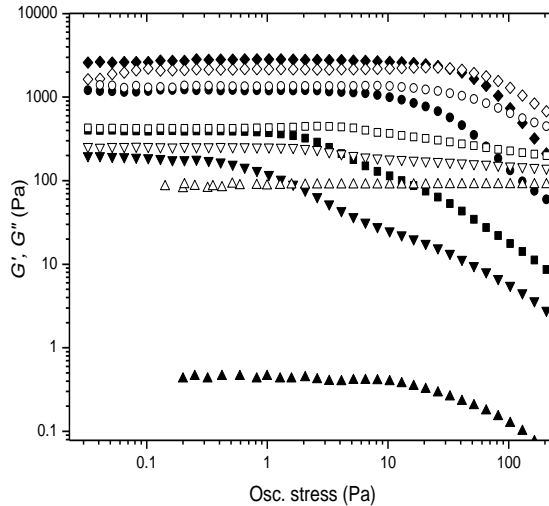


Figure 3. Storage modulus, G' , (filled symbols) and loss modulus, G'' , (empty symbols) variations with oscillatory stress at angular frequency of 10 rad/s and 25 °C for epoxy/Nanofil 919 systems at different Nanofil concentrations: 0 phr (\blacktriangle), 1 phr (\blacktriangledown), 2 phr (\blacksquare), 5 phr (\bullet), and 7 phr (\blacklozenge).

At a certain stress, denoted as critical stress, τ_c , the linear viscoelastic region ends [27]. For the nanofil concentration of 1 phr, G'' is slightly higher than G' and the separation between G' and G'' with respect to the unmodified epoxy prepolymer decreases considerably [11,21]. This behaviour is also observed for nanofil concentrations of 2 and 5 phr. For the Nanofil concentration of 7 phr, an inversion of the moduli is observed, with G' being slightly higher than G'' at low oscillatory stress values. This indicates a rather solid-like behaviour in comparison with the liquid-like behaviour observed at lower Nanofil concentrations.

Figure 4 shows the dependence of both moduli, G' and G'' , on the frequency as a function of Nanofil loadings at 25 °C in the LVR. Both moduli increase with increasing Nanofil loading for all the frequencies.

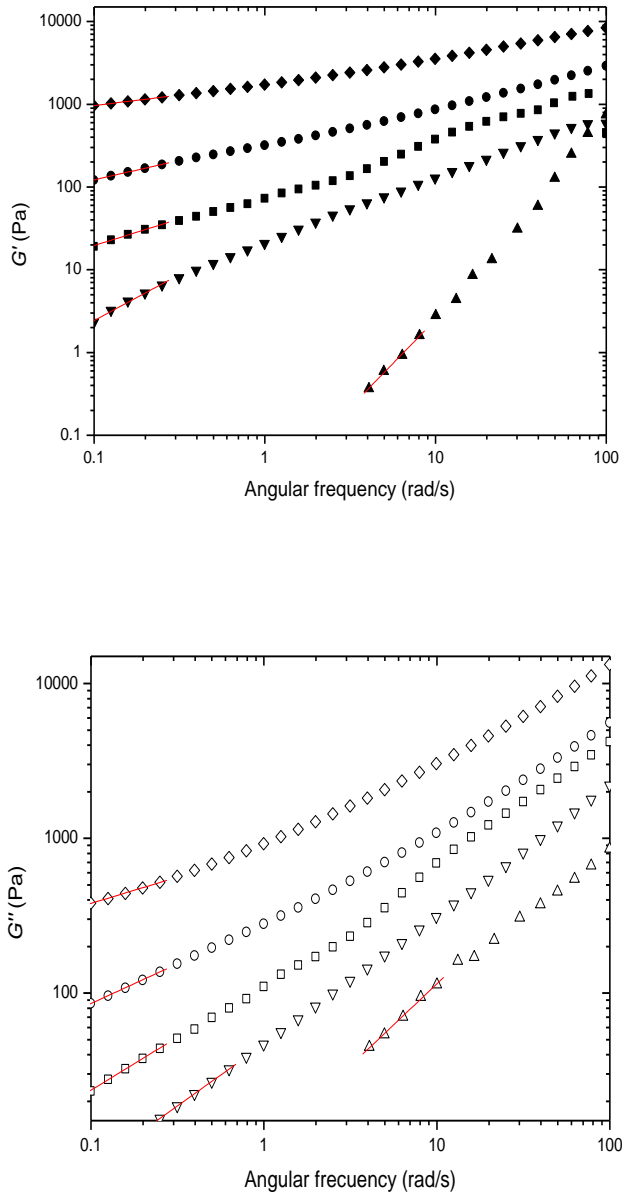


Figure 4. Storage and loss moduli, G' (filled symbols) and G'' (open symbols), as a function of angular frequency at 25°C for epoxy/Nanofil dispersions: 0phr (▲), 1phr (▼), 2phr (■), 5phr (●), and 7phr (◆).

For samples with concentrations 0, 1 and 2 phr, $G'' > G'$, which indicates that the viscoelastic properties are dominated by the epoxy prepolymer [27]. For concentrations higher than 5 phr, G' becomes higher than G'' at low frequencies, which may indicate the formation of a percolation-like structure. At the temperatures and frequencies used for the rheological measurement, the epoxy pre-polymer is fully relaxed and exhibits characteristic liquid-like behaviour, i.e. $G' \propto \omega^2$ and $G'' \propto \omega$. On the other hand, the viscoelastic response (particularly G') for all epoxy/Nanofil dispersions display significantly diminished frequency dependence as compared to the epoxy pre-polymer (Figure 4) (Table 1).

Table 1. Slopes of $\log G'$ and $\log G''$ vs ω in the low-frequency region for epoxy/Nanofil

phr nanofil	G' (Pa)	G'' (Pa)
0	2	1
1	1.1	0.8
2	0.6	0.7
5	0.5	0.5
7	0.3	0.3

The change in the value of the terminal slope (the slope of G' at low frequencies) depends not only on the clay concentration but also on the structure and morphology of the nanocomposites. The terminal slopes of G' drastically decrease with increasing the organoclay concentration (Table 1).

As an example, Figure 5 plots the variation of G' and G'' as a function of the oscillatory stress at different temperatures for the sample with a Nanofil concentration of 7 phr. Two observations can be extracted from this figure: (i) both G' and G'' decrease as the temperature increases between 5 and 75 °C, then at 120 °C an increase in both moduli is observed, and (ii) a transition from $G'' > G'$ (for the sample at 5 °C) to $G'' < G'$ (for the sample at 25, 75 and 120 °C) takes place.

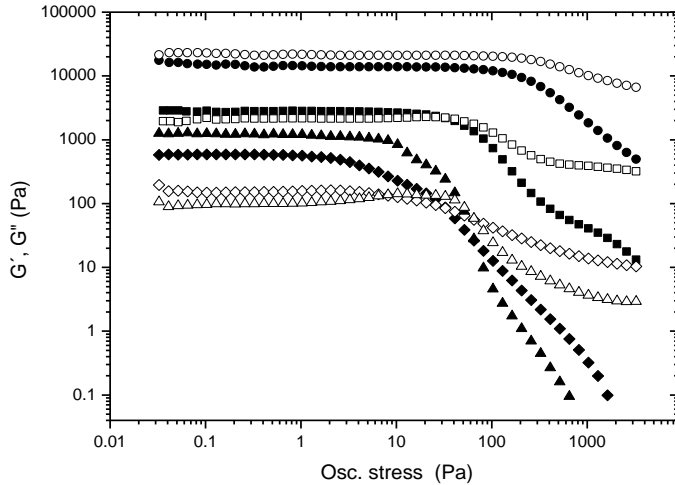


Figure 5. Storage modulus, G' , (filled symbols) and loss modulus, G'' , (empty symbols) variations with oscillatory stress at angular frequency of 10 rad/s for epoxy/Nanofil 919 at 7 phr as a function of temperature: 5°C (●), 25°C (■), 75°C (◆), 120°C (▲).

Table 2 summarizes the rheological parameters of the dispersions: critical strain (γ_c); critical stress (τ_c), complex viscosity, η , storage modulus, G' , and loss modulus, G'' , in the linear viscoelastic region, and the oscillatory stress and modulus at which G' and G'' crossover.

At a constant temperature value, τ_c , γ_c , η , G' and G'' increase as the concentration increases for all the samples. At a certain critical concentration, which depends on temperature, a transition between $G' < G''$ and $G' > G''$ is obtained. All these results point towards the formation of a percolated structure (transition from a liquid-like to a solid-like behaviour) probably due to the interconnexion of the nanofil tactoids through van der Waals interactions (hydrophobic interactions). To better understand the epoxy/Nanofil rheological behaviour with temperature, G' and G'' have been plotted as a function of temperature from 25 to 120 °C as shown

in Figure 6. The viscoelastic behaviour of the pure liquid epoxy is shown for comparison at the same experimental conditions.

Table 2. Critical stress (τ_c), critical strain (% γ_c), storage, G' , and loss moduli, G'' , complex viscosity, η^* , apparent viscosity, η' and G' - G'' crossover at 10 rad/s for epoxy/nanofil mixtures at different concentrations and temperature.

phr Nanofil	τ_c (Pa)	% γ_c	η^* (Pa.s)	G' (Pa)	G'' (Pa)	crossover	
						Stress (Pa)	G' (Pa)
T= 5 °C							
1	5.2	0.053	900	1200	13000	---	---
2	33	0.27	2000	4000	25000	---	---
5	82	0.46	4500	12000	44000	---	---
7	130	0.65	2600	14500	22000	---	---
T= 25 °C							
1	0.41	0.09	32	190	260	---	---
2	1.0	0.24	58	400	420	---	---
5	8.2	0.48	180	1200	1400	---	---
7	16	0.80	360	2800	2200	33	2200
T= 75 °C							
1	0.10	0.09	13	130	30	1.3	15
2	0.16	0.14	17	160	40	1.6	20
5	0.26	0.24	26	250	68	10	25
7	1.0	0.41	61	590	150	33	90
T= 120 °C							
1	0.26	0.10	17	170	15	1	24
2	0.32	0.15	22	220	17	164	80
5	0.82	0.33	44	440	36	26	37
7	5.2	0.66	120	1200	100	41	150

The epoxy pre-polymer presents the simple rheological response of a low molar mass material: a Newtonian behaviour with i) G' and G'' decreasing with temperature and ii) G'' being larger than G' . For the filled samples a different behaviour is observed: at low temperatures $G'' > G'$ and both moduli diminish with

temperature. As the temperature increases a transition takes place from $G'' > G'$ to $G'' < G'$ (transition from a liquid-like to a solid-like behaviour).

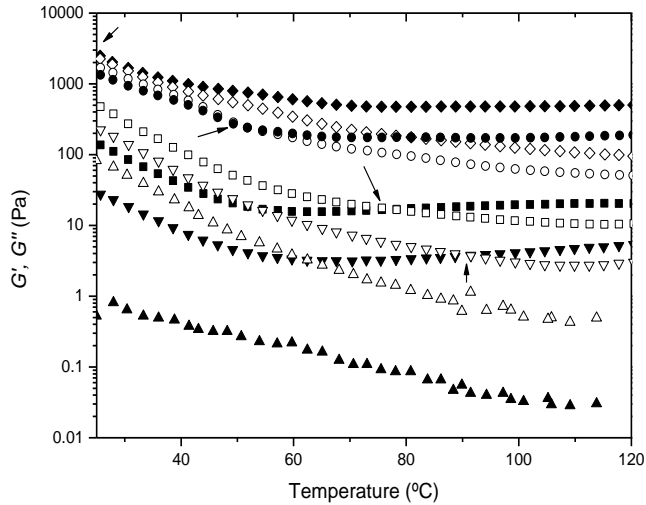


Figure 6. Temperature dependence of G' (filled symbols) and G'' (empty symbols) at 10 rad/s for epoxy/ Nanofil dispersions at different clay loadings: 0 phr (\blacktriangle), 1phr (\blacktriangledown), 2phr (\blacksquare), 5phr (\bullet), and 7phr (\blacklozenge).

The temperature at which the transition takes place depends on nanofil concentration: 90, 75, 51 and 25 °C for 1, 2, 5 and 7 phr Nanofil content, respectively. At temperatures above this transition, a dependence of the elastic modulus with temperature of the type $\sim kT$ can be observed, which is characteristic of percolated structures whose elasticity is of entropic origin.

The formation of the percolated structure is thermoreversible as can be inferred from Figure 7. This figure shows the evolution of G' and G'' moduli as a function of temperature in a heating-cooling cycle for the 7 phr sample.

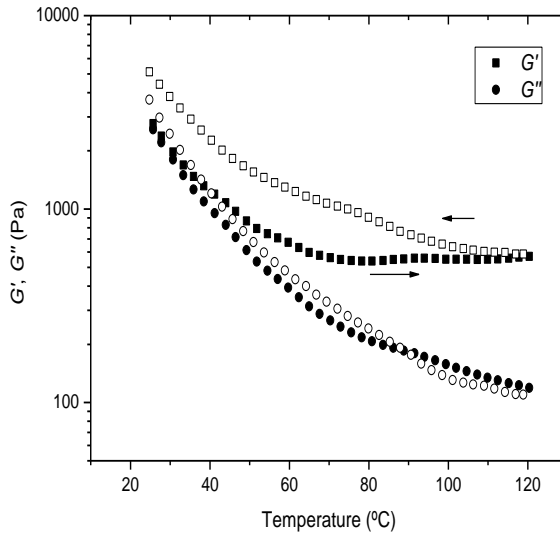


Figure 7. Temperature dependence of G' (■, □) and G'' (●, ○) at 10 rad/s for epoxy/ Nanofil 7 phr. Heating (filled symbols) and cooling (empty symbols) cycles.

As can be observed, the evolution of G' with temperature is reversible except for the little hysteresis loop observed. This hysteresis loop for G' is probably due to the fact that the gelation process is kinetically-controlled. This behaviour is a common feature in thermoreversible structuration of nanodispersions and other physical gelation processes [28]. The thermoreversibility of the gels is further supported by FTIR data (not presented here) that do not reveal the formation of any chemical bond in the system responsible for the transition from a liquid to a solid-like system.

All these results can be interpreted considering that aggregates of Nanofil tactoids are formed at low temperatures through weak bonds that permit the disaggregation and the rearrangements to a more filled and regular structure. The material continuously changes its shape when is subjected to a given stress, which is typical of a liquid-like behaviour. At higher temperatures, hydrophobic interactions between the Nanofil tactoids increase the stiffness of the junctions and

prevent a subsequent restructuration: the material cannot continuously change its shape when is subjected to a given stress, which is typical of a solid-like behaviour. The increase of hydrophobic interactions with temperature can be accounted for a change in the flocs density: at lower temperatures, the flocs are more dense (and therefore smaller) and they are separated from each other constituting independent structures, while, as the temperature increases, the flocs may be more open (larger) interacting with each other making a percolated structure. This needs a more deep investigation at the structural level that will be undertaken in future studies.

It is important to discuss the dependence of the storage modulus, G' , on the volume fraction of clay, ϕ , to understand the mechanism controlling the formation of the network structure [15]. Colloidal gels are formed by particle aggregation and show viscoelasticity; their behaviour with the volume fraction is dictated by the fractal nature of the colloidal flocks. The gel network is considered to be a collection of fractal flocks which are closely packed throughout the sample. Shih et al. [29] developed a scaling model relating G' and the critical strain (limit of linearity), γ_c , to the particle volume fraction for a colloidal gel far from its gelation threshold. Depending on the strength of inter- and intra-flock links, two regimes were defined: strong-link regime (inter-flock links are stronger than intra-flock links), and weak-link regime (inter-flock links are weaker than intra-flock links) [29-32].

(A) In the strong-link regime:

$$G' \approx \phi^{(d+x)/(d-d_f)} \quad (1)$$

$$\gamma_0 \approx \phi^{-(1+x)/(d-d_f)} \quad (2)$$

(B) In the weak-link regime:

$$G' \approx \phi^{(d-2)/(d-d_f)} \quad (3)$$

$$\gamma_c \approx \varphi^{1/(d-d_f)} \quad (4)$$

where d is the Euclidean dimension, d_f is the fractal dimension of the flocks and x is the fractal dimension of the flock backbone ($1 \leq x < d_f$).

The main differences in the two regimes are: (a) G' increases more slowly in the weak-link regime than in the strong-link regime and, (b) γ_c increases with increasing particle concentration in the weak-link regime but decreases with increasing particle concentration in the strong-link regime [29-32].

The γ_c values increase with the clay concentration (see Table 2), which, based on the Shih et al. [29] model, indicates a weak-link regime where microstructural distribution happens in two dimension backbone, $x = 2$. Accordingly, the fractal dimension can be obtained directly from the slope of G' and γ_c versus volume fraction in a double logarithmic plot using equations 3 and 4. This model has been applied for the nanofil-epoxy samples at 120 °C, which is the sole studied temperature at which all the samples are well above the gelation threshold. The double logarithmic plots show a good linear correlation ($r > 0.99$) and the slopes, $n = (d - 2)/(d - d_f) = 0.96$ and $m = 1/(d - d_f) = 0.94$ allows the determination of the fractal dimension, d_f , 1.96. This fractal dimension can be accounted for the formation of a network of interconnected flocks resulting from hydrophobic interactions between the Nanofil tactoids.

The fractal dimension obtained assuming a weak-link regime indicates a rather open fractal structure and is comparable to previously reported values [30].

Conclusions

XRD has showed that, when mixed with epoxy prepolymer, the (001) reflection of Nan919 is shifted to lower angles, indicating the ability of the epoxy pre-polymer to intercalate into the organoclay galleries. The epoxy chains diffuse into the gallery of the clay and the interspacing of silicate layers is swollen to larger distances. The peak intensity increases with the concentration of Nanofil. No differences in the diffraction peaks are observed after two months, indicating that the clay does not settle down and that stable dispersions are obtained.

The rheological behaviour of these epoxy/organophilic montmorillonite dispersions under oscillatory stress at different concentrations and temperatures showed an increase in both G' and G'' moduli as the concentration increases. The effect of temperature on the rheological properties of dispersions is to produce a transition from a liquid-like behaviour ($G'' > G'$ at low temperatures) to a solid-like behaviour ($G' > G''$ at temperatures above the transition). Beyond the transition, the temperature dependence of the elastic modulus is characteristic of percolated systems with entropic elasticity.

The application of the Shih model, together with all the rheological results, point towards the formation of a rather open percolated structure of interconnected tactoids probably due to hydrophobic interactions between them.

Acknowledgements

Financial support from the Dirección General de Investigación (Ministerio de Educación y Ciencia) under Grant No. MAT2006-03997 and EU (Program FEDER) is gratefully acknowledged. L. Solar and A. Nohales are indebted to the Ministerio de Educación y Ciencia for a research fellowship.

References

- [1] Pascault J-P, Sautereau H, Verdu J and Williams RJJ, editors. Thermosetting polymers. Marcel Dekker. New York; 2002.
- [2] Goertzen WK and Kessler MR. Composites: Part B 2007; 38: 1-9.
- [3] Le Pluart L, Duchet J, Sautereau H, Halley P and Gerard J-F. Appl Clay Sci 2004; 25 : 207-219.
- [4] Kornmann X, Thomann R, Mülhaupt R, Finter Jand Berglund LA. J Appl Polym Sci 2002; 86(10): 2643-2652.
- [5] Koerner H, Misra D, Tan A, Drummy L, Mirau P and Vaia R. Polymer 2006; 47: 3426-3435.
- [6] Wang K, Cheng L, Wu J, Toh ML, He Ch and Yee AF. Macromolecules 2005; 38: 788-800.
- [7] Kaynak C, Orgun O and Tincer T. Polymer Testing 2005; 24: 455-462.
- [8] Pinnavaia TJ and Beall GW, editors. Polymer-clay nanocomposites. Wiley series in Polymer Science. Willey. England, 2000.
- [9] Messersmith PB and Giannelis EP. Chem Mater 1994; 6:1719-1725.
- [10] Ray SS and Okamoto M. Prog Polym Sci 2003; 28: 1539-1641.
- [11] Vermant J, Ceccia S, Dolgovskij MK, Maffettone PL and Macosko CW. J Rheol. 2007, 51(3): 429-450.
- [12] Raghavan, S. R; Khan and S. A. J. Rheol. 1995; 39: 1311-1325.
- [13] Wu D, Zhou C, Hong Z, Mao D and Bian Z. Eur Polym J 2005; 41: 2199-2207.
- [14] Yang I-K, Hu C-C. Eur Polym J 2006; 42: 402-409.
- [15] Shirono H, Amano Y, Kawaguchi M and Kato T. J. Colloids and Interface Science 2001; 239: 555-562.
- [16] Wu D, Wu L and Wu L, Zhang M Polymer Degradation and Stability 2006; 91: 3149-3155.
- [17] Jin Y, Zhang H, Yin Y and Nishinari K. Carbohydrate Research 2006; 341: 90-99.

- [18] Wu D, Zhou C, Fan X, Mao D and Bian Z. *Polymer Degradation and Stability* 2005; 87: 511-519.
- [19] Pötschke P, Fornes TD and Paul DR. *Polymer* 2002; 43: 3247-3255.
- [20] Zhao J, Morgan AB and Harris JD, *Polymer* 2005; 46: 8641-8660.
- [21] Solomon MJ, Almusallam AS, Seefeldt KF, Somwangthanoj A and Varadan P. *Macromolecules* 2001; 34: 1864-1872.
- [22] Cassagnau P. *Polymer* 2003; 44: 2455-2465.
- [23] Ferry JD. *Viscoelastic properties of polymers*, New York, 1980.
- [24] Grim RE. *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill: New York, 1953.
- [25] Kornmann X, Lindberg H and Berglund LA. *Polymer* 2001; 42: 1303-1318.
- [26] Becker O, Varley R and Simon G. *Polymer* 2002, 43: 4365-4373.
- [27] Wu D, Zhou C, Yu W and Fan X. *J Polym Sci: Part B: Polymer Physics* 2005; 43: 2807-2818.
- [28] Shen L, Lin Y, Du Q, Zhong W and Yang Y. *Polymer* 2005, 46 (15): 5758-5766.
- [29] Shih W-H, Shih WY, Kim S-I, Liu J and Aksay IA. *Physical Review A* 1990; 42: 4772-4779.
- [30] Awad TS, Rogers MA and Marangoni G. *J Phys Chem B* 2004; 108: 171-179.
- [31] Narine SS and Marangoni AG. *Physical Review E* 1999; 59: 1908-1920.
- [32] Webber RM. *Ind Eng Chem Res* 2001; 40: 195-203.

Capítulo 3

NANOCOMPUESTOS

Un material compuesto es un sistema formado por al menos dos materiales distintos que se mezclan para formar un nuevo material en el cual, generalmente, el tamaño de los dominios asociados a cada una de las fases se encuentra en un intervalo amplio que va desde los micrómetros hasta los centímetros [1]. Sus propiedades dependen no solo de las de sus constituyentes sino también de la morfología (forma y distribución de sus fases) y de las propiedades interfaciales del nuevo material, observándose en general un efecto sinérgico en todas o alguna de ellas. Un material compuesto está constituido por un material que actúa como matriz y un material de relleno que suele actuar como refuerzo. Dentro de la familia de los materiales compuestos en los últimos años se han estudiado mucho los denominados materiales nanocompuestos pues se están consiguiendo mejorar propiedades así como conseguir otras nuevas. En los materiales nanocompuestos al menos una de los constituyentes dispersos en la matriz posee tamaño nanoscópico ($< 100 \text{ nm}$) en alguna de sus dimensiones [1,2]. Las ventajas de estos materiales sobre los materiales compuestos convencionales radica en que se puede lograr una mejora considerable de ciertas propiedades con una fracción en volumen de relleno muy baja (1-5 % v/v) comparada con las fracciones en volumen que se necesitarían en un material compuesto convencional para lograr el mismo resultado (20-40% v/v) [3]. Entre estas propiedades se puede mencionar la resistencia mecánica, estabilidad térmica, conductividad eléctrica y propiedades barrera frente a gases sin observarse reducciones significativas en la dureza y transparencia de estos materiales [2]. En general, estas mejoras se consiguen cuando existe una dispersión uniforme de las nanopartículas y se asocian a su gran relación superficie/volumen, lo que permite generar una fracción importante de interfase. Además, gracias a la baja cantidad de relleno o carga inorgánica es posible que estos materiales puedan ser procesados con las mismas técnicas utilizadas para procesar la matriz polimérica disminuyendo el coste del material final. La investigación sobre este tipo de materiales tuvo sus orígenes en el trabajo realizado por el grupo de investigadores de Toyota [1] y desde entonces se han llevado a cabo múltiples investigaciones em-

pleando matrices termoplásticas [2-3] y termoestables [4-6] rellenas con minerales arcillosos del grupo de las esmectitas [7], tales como la montmorillonita. Otros silicatos laminares tales como la vermiculita [8] o la caolinita [2] también han recibido cierta atención aunque de forma menosextensa. En todos los casos, la mejora de propiedades parece depender en gran medida del grado de exfoliación de las nanolaminas de refuerzo [1, 8], y por ello uno de los retos más importantes en este campo es alcanzar la completa y uniforme dispersión de las nano-láminas procedentes de la exfoliación de los silicatos laminares. Este objetivo, se puede alcanzar centrando la atención en dos aspectos: (a) el proceso de mezcla y (b) el pretratamiento del relleno para facilitar la intercalación de las moléculas de polímero y mejorar la adhesión entre el componente inorgánico (relleno) y el orgánico (matriz polimérica), creando una interfase adecuada. Recientemente, se han estudiado otros tipos de nanopartículas como nanocerámicas, nanopartículas metálicas, distintos materiales carbonosos (fullerenos, nanotubos de carbono, diferentes tipos de grafeno, nanodiamante), etc [9-11]. De todos ellos el grafeno ocupa un lugar destacado y está permitiendo abrir nuevas vías al desarrollo de materiales funcionales.

3.1. Curado de los Nanocompuestos Epoxi/Montmorillonita

La adición de arcillas modifica las propiedades de la matriz termoestable, es decir, afectan a las propiedades mecánicas y térmicas del compuesto final. Es por ello interesante estudiar el comportamiento en el curado de estos materiales nanocompuestos.

Durante el entrecruzamiento de materiales termoestables, los principales procesos que se producen son dos:

- **Gelificación:** consiste en una transición gradual de comportamiento líquido a sólido. Este fenómeno se define como el punto en el cual se forma la primera macromolécula de dimensión infinita, indicando la transición de líquido a sólido, y que viene determinado por el punto de gel [12].

En el área de materiales es interesante conocer las propiedades del material en las proximidades del punto de gel, debido a que el material en este punto combina las características de un líquido y un sólido.

Desde el punto de vista físico, la gelificación es un fenómeno crítico que forma parte del grupo de las transiciones de segundo orden o transiciones de fase continua [13]. Éstas se caracterizan por distintos parámetros denominados exponentes críticos, y caracterizan, en función de la proximidad al punto de gel, el comportamiento exponencial de los principales fenómenos físicos que se suceden durante el cambio de fase.

Técnicamente, es un fenómeno que se produce en casi todos los procesos de fabricación, por lo que en cualquier ingeniería de procesos se debe prever el instante de la gelificación, dado que la solidificación durante el proceso de gelificación limita el procesado y la forma del material final.

• **Vitrificación:** es el punto donde se pasa de un líquido o sólido plástico a un sólido vítreo. La vitrificación se produce cuando la temperatura de transición vítrea de la muestra alcanza la temperatura isotérmica de curado, $T_c = T_g$ [12, 14]. Mientras que el proceso de gelificación está claramente determinado y estudiado, el proceso de vitrificación no está al mismo nivel. La vitrificación es un proceso termo-reversible gradual, y su detección varía en gran medida con la técnica empleada [15-16]. Aunque se han empleado varios métodos para la caracterización de la temperatura de transición vítrea en sistemas no reactivos, solo unas pocas técnicas son capaces de cuantificar directamente la vitrificación isotérmica durante el curado. Así, solo algunos estudios detectan este proceso indirectamente a través de barridos de temperatura en muestras curadas parcialmente [16]. En la mayoría de los trabajos publicados, la determinación isoterma de la vitrificación se basa en el cambio de las propiedades dinamomecánicas, y dado el bajo grado de movilidad de las cadenas moleculares el pico que se observa es muy amplio [17]. También, y aunque en menor medida, se han utilizado medidas de quimioluminiscencia y técnicas dieléctricas. La calorimetría diferencial modulada (MDSC) emplea medidas

casi isotermas de la capacidad calorífica c_p , y puede emplearse en la determinación de procesos de vitrificación. [15]

Los cambios químicos y macroscópicos que se producen durante la gelificación de los nanocompuestos se pueden seguir por diversas técnicas:

- Solubilidad.
- Calorimetría [14, 18].
- Espectroscopía.
- Dispersión de luz [19, 20, 21].
- Propiedades dieléctricas [14, 22].
- Reología [23-24, 25, 20-21, 26-29].

3.1.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido mide la diferencia de aportaciones de energía mediante un programa de temperatura controlado entre una sustancia y un material de referencia.

La hipótesis de partida para la aplicación del DSC en el estudio de la cinética de reacción es que la potencia diferencial que suministra el calorímetro relativa a la línea base instrumental es proporcional a la velocidad de la reacción, es decir, la cantidad de calor generada por la reacción de curado es directamente proporcional al grado de curado x de la muestra con el tiempo, t :

$$x = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{iso} + \Delta H_{res}} \quad [3.1]$$

donde ΔH_t es el calor de reacción de la mezcla a un tiempo t , y $\Delta H_{iso} + \Delta H_{res}$ es el calor total como suma del calor generado en el barrido isoterma y el calor residual. Cuando el flujo de calor es endotérmico, el calor fluye hacia la muestra como resultado de un cambio en la capacidad calorífica (calentamiento) o un proceso endotérmico debido a la transición vítrea, fusión, evaporación, ..etc. Cuando el flujo de

calor es exotérmico, el calor fluye desde la muestra como resultado de un cambio en la capacidad calorífica (enfriamiento). Un proceso exotérmico se debe a una cristalización, curado, oxidación,..etc.

Los tipos de ensayo que se pueden realizar son:

i) Dinámico

La muestra se somete a procesos de calentamiento (enfriamiento) constante. Se obtiene la variación de flujo de calor en función de la temperatura.

ii) Isotermo

Se calienta inicialmente la muestra hasta una temperatura que se mantiene constante durante el resto del ensayo. Se obtiene la variación del flujo de calor en función del tiempo

En la Figura 3.1 se muestran resultados recogidos en la parte experimental de esta tesis en el tipo de ensayo dinámico por DSC a distintas velocidades de calentamiento: 5, 10, 15, 20, y 25° C/min en atmósfera de nitrógeno para el sistema de resina epoxi sola y una dispersión con Nanofil 919 al 5pcr. Si analizamos los resultados e integramos los calores de reacción para las dos muestras, vemos que la adición de organoarcilla a la matriz epoxi supone una disminución en el calor total de reacción, una disminución de la temperatura de transición vítrea del material final y una disminución en los tiempos de gelificación.

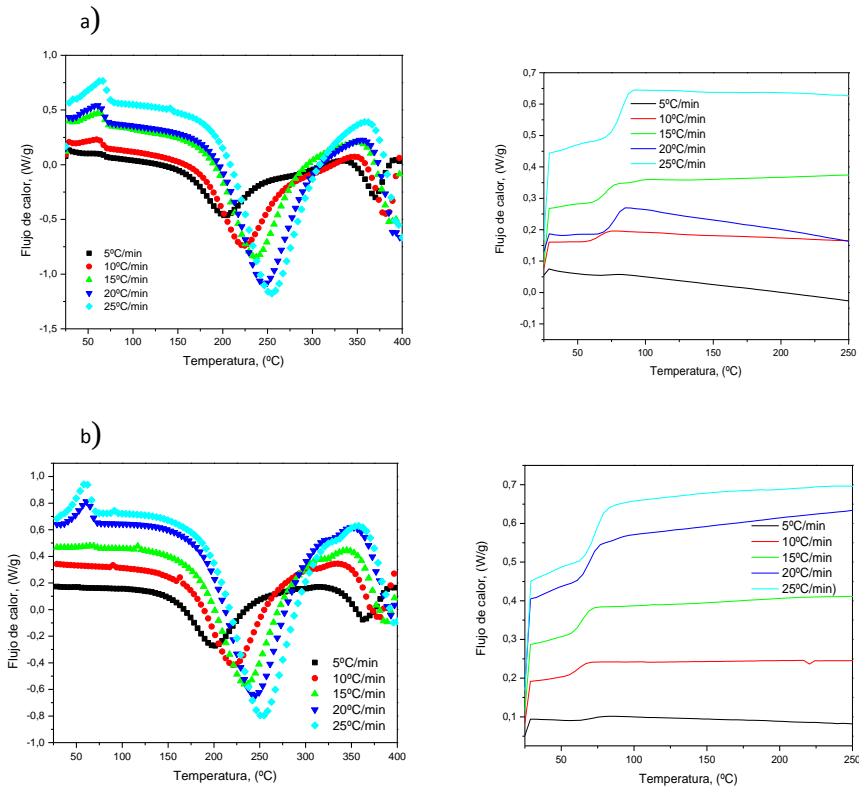


Figura 3.1. Dinámicos a la muestra epoxi sola a) DGEBA (n=0.09) y b) DGEBA (n=0.09) -5%Nanofil 919 + M-DEA a distintas velocidades de calentamiento 5, 10, 15, 20 y 25°C/min desde 25 -350°C utilizando nitrógeno. A la derecha se muestran los primeros barridos y a la izquierda los segundos.

En la Tabla 3.1 aparecen los tiempos de gelificación calculados a partir de barridos dinámicos para sistemas con 1, 2 y 5 % de Nanofil 919. Como podemos observar a medida que aumenta la concentración de carga en la matriz epoxi, los tiempos de gelificación disminuyen, denotando un posible efecto catalítico de la arcilla sobre la matriz en el proceso de curado. Por otro lado, se muestran las diferencias en los tiempos de gelificación con el aumento de la temperatura para una concentración dada de arcilla en la matriz epoxi.

Tabla 3.1. Tiempos de gelificación a partir de medidas dinámicas por DSC de la matriz epoxi (E) curada con MDEA con diferentes porcentajes de Nanofil 919.

Tiempo de gelificación (min)	120°C	140°C	160°C	180°C
E-MDEA (min)	145	66	36	19
E-1% Nanofil 919	141	64	31	15
E-2% Nanofil 919	140	62	30	15
E-5% Nanofil 919	120	58	26	14

A partir de los tiempos de gelificación determinados por calorimetría se calculan las energías de activación siguiendo modelo de Arrhenius.

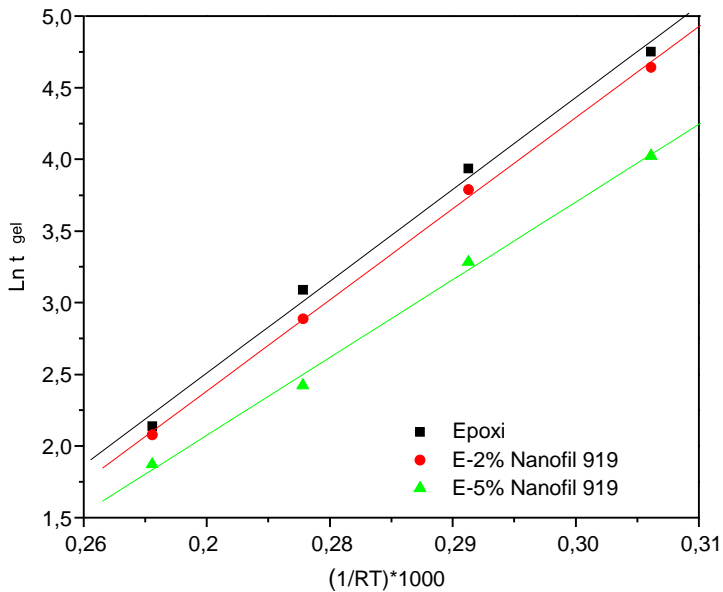


Figura 3.2. Ajuste por Arrhenius de los sistemas de resina epoxi con diferentes porcentajes de carga.

Como se puede observar en la Tabla 3.2 las energías de activación disminuyen a medida que aumenta la concentración de la carga, confirmando un posible efecto catalítico de la carga sobre el prepolímero epoxi.

Tabla 3.2. Energías de Activación siguiendo modelo de Arrhenius a partir de medidas dinámicas por DSC de la matriz epoxi (E) curada con MDEA con diferentes porcentajes de Nanofil 919.

Sistema	E_a (KJ/mol)
Epoxi	64,1
E-2% Nanofil 919	63,6
E-5% Nanofil 919	54,2

Los ensayos isotermos por calorimetría diferencial de barrido muestran la misma tendencia, es decir, las energías de activación, las entalpías de reacción y las temperaturas de transición vítreas de los sistemas con mayor porcentaje de carga son inferiores a la resina epoxi sola. Para ello, se realizó un barrido isoterma a diferentes temperaturas (120, 140, 160 y 180°C) seguidos de dos barridos dinámicos desde 25 a 350°C a una velocidad de 10°C/min a la resina epoxi sola, a la mezcla con un 2 y con un 5 pcr de Nanofil 919. Con el calor de reacción isoterma y el obtenido a partir del primer barrido dinámico se calculó el grado de conversión, x . En la figura 3.3 se muestra el grado de conversión en función del tiempo para la resina epoxi sola a diferentes temperaturas de curado y para mezclas con el 2 y 5 pcr de Nanofil 919.

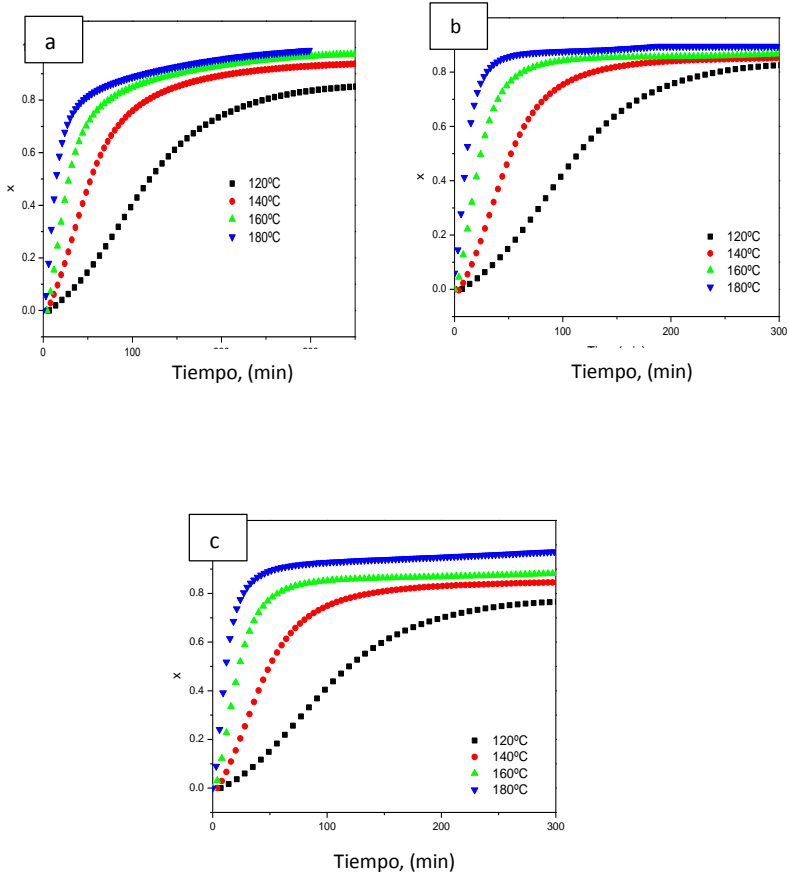


Figura 3.3. Grado de conversión en función del tiempo para a) resina epoxi, b) mezcla del 2 pcr de Nanofil 919 en la matriz epoxi, y c) mezcla del 5 pcr de Nanofil 919 en la matriz epoxi.

A partir del grado de conversión y suponiendo un modelo autocatalítico donde:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2x)^m(1 - x)^n \quad [3.2]$$

Suponiendo las constantes m y n=1:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2x)(1 - x) \quad [3.3]$$

Se calculan las constantes k_1 y k_2 y con ellas las energías de activación siguiendo un ajuste del tipo Arrhenius. Véase la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Energías de Activación siguiendo modelo autocatalítico a partir de medidas isoterma por DSC de la matriz epoxi (E) curada con MDEA con diferentes porcentajes de Nanofil 919.

Sistema	Ea1 (KJ/mol)	Ea2 (KJ/mol)
Epoxi	50,9	57
Epoxi-2% Nanofil 919	50,3	55,7
Epoxi-5% Nanofil 9191	50,1	54,9

3.1.2 Espectroscopía Dieléctrica

La espectroscopia dieléctrica es una herramienta de gran utilidad para el estudio de la dinámica molecular de polímeros y sistemas complejos como los nanocompuestos. Su principal ventaja es el amplio rango de frecuencia que puede cubrir, lo cual permite medir en una misma muestra los diferentes procesos dinámicos que ocurren y relacionarlos con la estructura del material. Esta técnica tiene como objetivo lograr entender las relaciones físicas entre las diferentes fases e interfases presentes en el nanocompuesto y su implicación en la mejora de las propiedades finales del material.

La espectroscopia dieléctrica (a veces llamada espectroscopia de impedancia) mide las propiedades dieléctricas de un medio en función de la frecuencia [30-32]. El método se basa en la interacción de un campo eléctrico externo con el momento dipolar generado en la muestra, a menudo expresado como permitividad. Existen varios mecanismos dieléctricos diferentes, relacionados con la forma en que el medio bajo estudio reacciona frente al campo aplicado. Cada dieléctrico posee una frecuencia característica, que es el recíproco del tiempo característico del proceso. En general, los mecanismos dieléctricos se pueden dividir en procesos de relajación y de resonancia:

- **Fenómenos de relajación** debidos a la reorientación de los dipolos permanentes que constituyen el material dieléctrico al estar sometidos a un campo oscilante. Los tiempos de respuesta son grandes ($t > 15\text{ps}$).
- **Fenómenos de resonancia**. Se caracterizan por tener tiempos de respuesta más cortos. Se deben al comportamiento dinámico de la polarización inducida sobre el medio.

El estudio de los fenómenos de relajación es una aproximación muy potente para obtener información sobre la naturaleza y el tipo de movimientos moleculares, y la forma cómo dichos movimientos dependen de la estructura molecular, la composición química y la morfología del material [33]. El conocimiento de estos factores es una herramienta de gran utilidad para determinar aplicaciones potenciales en los materiales poliméricos. En este sentido, se puede considerar que los dipolos permanentes asociados a los enlaces de la cadena polimérica son marcadores que ayudan a evaluar el movimiento de la cadena en función de la frecuencia del campo eléctrico y de la temperatura. Cuando se aplica un campo eléctrico, la distribución orientacional cambia y se convierte en anisótropa. Para alcanzar el nuevo estado de equilibrio se requiere un tiempo finito puesto que las fuerzas intermoleculares dificultan que las unidades que aportan los dipolos puedan rotar libremente. Las respuestas de los polímeros a un campo eléctrico perturbador dependen fuertemente por el tipo de dipolo asociado a los enlaces de las cadenas macromoleculares. Es importante mencionar que los movimientos que se producen en los sistemas poliméricos se llevan a cabo a escalas de tiempo distintas, haciendo que la espectroscopia dieléctrica sea una técnica altamente adecuada para el estudio de la dinámica de tales sistemas. A escalas de tiempo largas y por encima de la conocida temperatura de transición vítrea T_g , la relajación α o **modo segmental** se hace visible. A tiempos aún mayores, y sólo para aquellos sistemas en los que los dipolos tienen una componente paralela al contorno de la cadena, aparece en el espectro de relajación dieléctrico una contribución adicional, asociada con el

movimiento global de la cadena que es conocido como **modo normal** de relajación, y que depende del peso molecular, debido a que la componente paralela para cada conformación de la macromolécula es proporcional al valor de la distancia extremo-extremo de cadena.

En el estudio de las propiedades eléctricas se usan diferentes modelos, entre ellos el más empleado para describir los fenómenos de relajación dieléctrica es el de la permitividad compleja descrita como:

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) - i \varepsilon''(\omega) \quad [3.4]$$

donde ε' es la constante dieléctrica y ε'' es el factor de pérdidas dieléctricas y ω es la frecuencia angular. La dependencia de estas dos variables con la frecuencia nos permite detectar los tiempos de relajación como punto de inflexión en el espectro de ε' y como un pico máximo en ε'' .

3.1.3 Reología en el curado.

Las propiedades reológicas, η , G' y G'' , son muy sensibles a los cambios en la longitud de las cadenas poliméricas y al grado de ramificación. Por lo tanto, estos parámetros están íntimamente relacionados con la masa molar y con su distribución.

Durante el curado se pueden identificar claramente tres regiones que se esquematizan en la Figura 3.4.

- **La región de pre-gel** caracterizada por un aumento en el módulo de pérdidas, G'' . Este aumento, se corresponde con el aumento de la parte real de la viscosidad dinámica, producido por el aumento del peso molecular del polímero. El módulo elástico, G' es muy bajo y tiende a cero a bajas frecuencias. En esta región el ángulo de pérdida, $\tan(\delta)$, es mayor de uno.
- **La región crítica** que se caracteriza por un aumento brusco en el módulo elástico, G' , en varios órdenes de magnitud y se produce la intersección de

las curvas $G'(t)$ y $G''(t)$ ($\tan(\delta) = 1$). Después del punto de intersección, G' es mayor que G'' y $\tan(\delta)$ es menor de uno. En el estado líquido dominan las propiedades viscosas esto es $G'' > G'$ y $\tan(\delta) > 1$ mientras que en el estado sólido predominan las propiedades elásticas donde $G' > G''$ y $\tan(\delta) < 1$. Por esta razón el punto de cruce de G' y G'' ($\tan(\delta) = 1$) fue identificado primeramente como el punto de gel dado que esta es la definición funcional de la solidificación. De ahí que investigadores como Tung y Dynes [34] propusieran este método para la determinación del punto de gel.

- **La región de post-gel** caracterizada por un ligero aumento de G' .

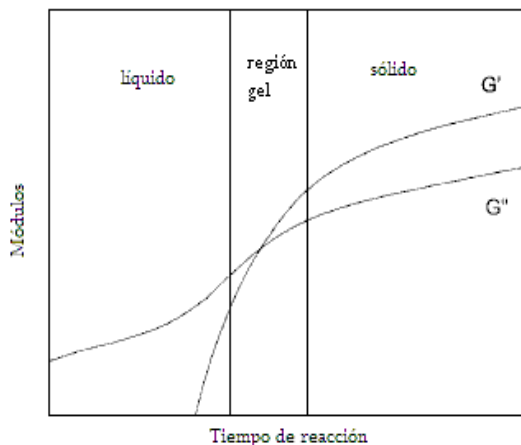


Figura 3.4.- Representación esquemática del comportamiento mecánico durante una reacción de entrecruzamiento.

Los criterios empleados para la determinación del punto de gel son muy diversos. El método más simple para la determinación de este punto mediante propiedades reológicas consiste en la extrapolación de la viscosidad de cizalla a viscosidad infinita [35-37]. Este método tiene los inconvenientes de que dispone de elevada inexactitud, se introducen errores en la extrapolación a viscosidad infinita y se produce la destrucción eventual de la muestra conforme se produce la gelificación. Además, también podemos encontrarnos con diferencias de viscosidad debido a otros fenómenos como la vitrificación [38], por lo tanto hay que ser muy cui-

dadosos en no confundir este fenómeno con la gelificación física. Otro método propuesto para la determinación del punto de gel [34], es el punto de cruce del módulo de almacenamiento y de pérdidas en experimentos oscilatorios de baja deformación. El problema surge cuando la reacción se sigue a diferentes frecuencias. Al realizar ensayos multifrecuencia se observa que el tiempo al cual $\tan(\delta) = 1$ aumenta con la frecuencia. El punto de gel es una constante del material y esta no debe depender de las condiciones experimentales. Aunque el punto de cruce de G' y G'' sea el criterio más empleado y generalizado para determinar el punto de gel, este fenómeno no debe relacionarse con el correspondiente punto de gel.

Durante la reacción, en la región crítica el valor de $\tan(\delta)$ disminuye y la velocidad de esta depende de la frecuencia. La disminución de $\tan(\delta)$ durante la reacción es mayor para frecuencias menores. Conforme avanza la reacción, existe un instante concreto en el que el valor de $\tan(\delta)$ es independiente de la frecuencia y mayor que uno. Los trabajos desarrollados por Winter y colaboradores [40] muestran que el criterio de $G' = G''$ para el punto de gel no es universal y solo es correcta en determinados tipos de polimerizaciones. A partir de estos estudios, se ha demostrado en un elevado número de sistemas de geles, tanto físicos como químicos, que el ángulo de pérdidas ($\tan(\delta) = G''/G'$) a varias frecuencias en las inmediaciones del punto de gel es independiente de la frecuencia. Por lo tanto, para el estudio de sistemas que se entrecruzan, los ensayos oscilatorios multifrecuencia son los que deben realizar para la determinación del punto de gel, definiéndose éste como el punto en el cual $\tan(\delta)$ es independiente de la frecuencia.

Estudios de sistemas que gelifican mediante dispersión de luz [41] y medidas reológicas [42], indican que en el punto de gel, la distribución de los tiempos de relajación de los geles que se forman siguen una ley exponencial [43]. Chambon y Winter [44] fueron los primeros en proponer un comportamiento exponencial sobre un amplio rango de frecuencias de los módulos de almacenamiento, G' y de pérdida, G'' , en los sistemas en los cuales se producen

procesos de gelificación. La dependencia de la frecuencia en los resultados dinámicos mecánicos es de primordial importancia en la interpretación de los valores experimentales. Chambon y Winter (1985) descubrieron que las curvas G' vs (ω) y G'' vs (ω) , en escala logarítmica, son paralelas en un rango de frecuencias en el punto de gel, ajustándose a la ley exponencial:

$$G^* \sim G' \sim G'' \sim \omega^n \quad [3.5]$$

Antes del punto de gel, el medio puede considerarse como un líquido newtoniano para el cual ($G' \sim \omega^2$ y $G'' \sim \omega$) [45].

Después del punto de gel, el medio se considera equivalente a un sólido elástico para el cual ($G' \sim \omega^0$ y $G'' \sim \omega$) [45] y en el punto de gel donde aparece una macromolécula infinita, ω^* tiende a ser cero.

3.2. Propiedades Mecánicas de los Nanocompuestos Epoxi/Montmorillonita

Las resinas termoestables se caracterizan por exhibir extraordinarias propiedades, tales como: rigidez, buen comportamiento a alta temperatura, buena resistencia química, excelentes propiedades adhesivas y reactividad con una amplia variedad de agentes de curado. A pesar de que popularmente se les considera como adhesivos estructurales, únicamente una pequeña parte de su producción total se destina a este propósito. La mayor parte se utiliza para recubrimientos superficiales, aislamientos eléctricos o como matrices en materiales compuestos reforzados con fibras, entre otras posibles aplicaciones. Tras el proceso pertinente denominado curado, las resinas forman una estructura de red altamente entrecruzada que les confiere una elevada resistencia y temperatura de transición vítrea con una excelente resistencia al desgaste. Sin embargo, esta alta densidad de entrecruzamiento les otorga una elevada fragilidad que les hace propensos a la fractura [46-48]. Por todo ello, y con objeto de resolver este inconveniente, durante los últimos años, ha surgido un enorme interés en mejorar la fragilidad de estos materiales. La estrategia más utilizada ha sido la inclusión de una segunda fase que ha permitido mejorar no solo las propiedades intrínsecas de la resina, como pueden

ser su resistencia y tenacidad, sino también otorgarle propiedades funcionales adicionales, como conductividad térmica o eléctrica y una alta estabilidad dimensional a altas temperaturas. Estas mejoras se han conseguido desde la utilización de una fase polimérica, como partículas de caucho o partículas termoplásticas, a la inclusión de fases inorgánicas, como cargas minerales o cargas metálicas. La mejora de las propiedades se consigue gracias a una óptima interacción entre las fases y a una dispersión homogénea de esta segunda fase en la resina termoestable. El mecanismo de refuerzo de la matriz frágil mediante la adición de uno o de varios componentes se basa en el concepto de aumentar la zona de acción o el volumen en el que tienen lugar los mecanismos disipadores de energía, maximizando la energía disipada bajo la aplicación de una tensión, de tal forma que el material pueda cambiar la microestructura mediante diversos mecanismos. Así, en materiales polímeros cuya tenacidad se aumenta con el empleo de cargas, la forma de la rotura del material depende del tipo de partícula y de la matriz.

Las propiedades mecánicas de un material polimérico reforzado con cargas inorgánicas de tamaño nanométrico vienen determinadas por el tipo y el tamaño de la carga, el grado de dispersión de la carga y la naturaleza de las interacciones entre el material polimérico y el refuerzo [49-50]. Se ha encontrado que las propiedades finales dependen de los componentes de la formulación y las condiciones de curado. Los sistemas poliméricos termoestables reforzados mediante cargas nanométricas bien dispersas, exhiben mejoras significantes en las propiedades mecánicas y térmicas frente a su homólogo de la resina sin ningún tipo de carga. Tal y como comenta Vaia y col. [51] esta uniformidad de las partículas dispersas en sistemas tan altamente viscosos se puede lograr a través de agitadores mecánicos convencionales como extrusoras, agitadores y mezcladores de cizalla tal y como hemos realizado en nuestro sistema. Los nanocompuestos poliméricos más comunes son los basados en silicatos laminares los cuales producen un excepcional efecto reforzador a bajas concentraciones de carga.

Una forma de mejorar la interacción entre la nanocarga y la matriz es funcionalizar la superficie de la partícula. De esta forma la partícula se encuentra unida a la matriz mediante enlaces químicos; así, la energía que hay que aplicar a la partícula para separarla de la matriz, es mucho mayor que para una partícula sin funcionalizar. Se ha comprobado que nanotubos funcionalizados con grupos amina o fluorados dan mejores propiedades mecánicas que aquellos sin funcionalizar [52]. Lo mismo ocurre cuando se funcionaliza con surfactantes donde la parte hidrofóbica reacciona con la carga y la hidrofílica con la matriz polimérica.

En la Figura 3.5 se observan micrografías de transmisión electrónica (TEM) de diferentes sistemas epoxi modificados con 5 pcr de nanoarcillas con diferentes modificadores. Si observamos las micrografías de la muestra a) compuesta por un 5 pcr de MMT- Na^+ vemos que la arcilla forma aglomerados debido posiblemente a que no hay buena interacción de la resina epoxi entre las láminas de silicato. Tanto para el sistema b) como para el c) donde se dispersa 5 pcr de arcilla funcionalizada con NC12 y AA12 se pueden ver fácilmente las láminas de silicato exfoliadas dentro de la matriz epoxi como resultados anteriores de difracción de rayos X apuntaban. El nanocompuesto con 5 pcr de montmorillonita tipo Nanofil 919 muestra pequeñas aglomeraciones de organoarcilla en el medio de resina epoxi; siendo el grado de dispersión mucho mejor que si comparamos con el nanocompuesto formado con MMT- Na^+ debido probablemente a la mejor intercalación del prepolímero epoxi entre las láminas de silicato.

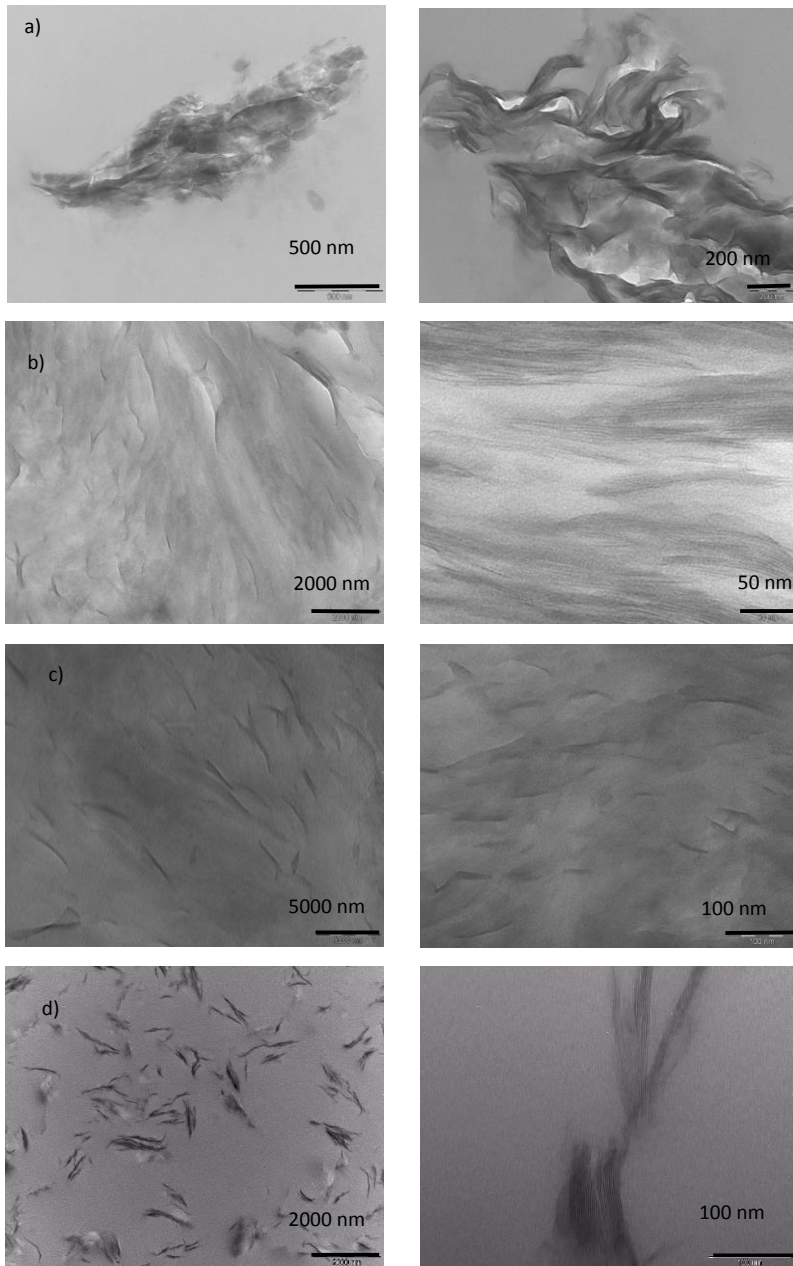


Figura 3.5. Micrografías de Transmisión electrónica (TEM) para a) nanocompuesto epoxi/montmorillonita Na^+ al 5pcr, b) nanocompuesto epoxi/montmorillonita modificada con NC12 al 5pcr, c) nanocompuesto epoxi/montmorillonita modificada con AA12 al 5pcr y d) nanocompuesto epoxi/montmorillonita modificada con Nanofil 919 al 5pcr.

3.2.1 Tipos de fractura

La rotura de un material en las condiciones más simples es la separación de un cuerpo en dos o más partes, en respuesta a una tensión estática aplicada [53-55]. La fractura se inicia siempre en los defectos presentes en el material, cuyas dimensiones y formas pueden ser muy diferentes. En todos los casos, la inhomogeneidad del material induce la aparición de grietas cuya extensión provoca la rotura. Las roturas, según la capacidad del material para deformarse plásticamente antes de romperse, se clasifican en dos grandes categorías: dúctiles y frágiles. La rotura dúctil está acompañada de la existencia de elevada deformación plástica en los puntos cercanos a las grietas, y la propagación de ésta requiere del aumento de la fuerza aplicada para que la fisura siga extendiéndose sin detenerse. Por el contrario, en la fractura frágil la grieta se propaga con poca deformación plástica, y una vez iniciada, el material es incapaz de frenarla dando lugar a la rotura inestable del material.

3.2.2. Mecanismos de Deformación

Los materiales poliméricos, como norma general, responden ante la aplicación de una tensión mediante diversos mecanismos de deformación, elásticos, viscoelásticos, plásticos o histéresis dependiendo de la estructura o de las condiciones de ensayo. El comportamiento mecánico de materiales elásticos obedece la ley de Hook, y la deformación producida es directamente proporcional a la fuerza aplicada. Los materiales poliméricos tienden a obedecer la ley de Hook únicamente a bajas deformaciones. A altas deformaciones, alta temperatura, o velocidades de ensayo lentas, el comportamiento de los materiales poliméricos es similar al de un líquido viscoso. Por esta razón, estos materiales se consideran viscoelásticos con ambos comportamientos, elástico y viscoso, simultáneamente.

3.2.3 Definición de Tenacidad

Una de las propiedades más importantes de los materiales estructurales es la resistencia a la rotura, la cual está limitada fundamentalmente por el tamaño de los defectos presentes. Esto implica que la resistencia intrínseca teórica de un material perfecto, tiene solamente una importancia relativa debido a la existencia de defectos. Los defectos se originan durante la elaboración de los materiales, o bien durante su vida en servicio. Por lo tanto, se debe suponer que siempre existirá una distribución de tamaños de defectos en componentes conformados bajo condiciones idénticas [53-55]. La existencia de estos defectos induce la concentración de tensiones en las zonas vecinas. Un criterio de fractura sencillo que puede formularse es que la rotura ocurre cuando en los puntos cercanos a un defecto se alcanza la resistencia cohesiva teórica.

Cuando un material se somete a condiciones de carga, este se rompe en fragmentos generando nuevas superficies. La máxima carga de ruptura depende de las propiedades intrínsecas del material, y es un parámetro muy sensible a la microestructura, pudiendo variar drásticamente con sólo pequeños cambios en ésta. También depende de las dimensiones de la muestra; forma y condiciones de carga así como velocidad o temperatura; y del estado de tensiones. Ante esta situación, es necesario definir un parámetro que determine la capacidad de resistencia a la fractura, independientemente de la geometría de la muestra y de las dimensiones. Así, la tenacidad de un material se define como la energía por unidad de volumen requerida para la fractura. Esta cantidad se puede determinar a partir de la integración de la curva tensión frente a deformación a la deformación de ruptura. Sin embargo, es inevitable para una muestra que esta incluya defectos, rasguños, microhuecos y/o microgrietas, etc. La fuerza aplicada se concentra en esos defectos inherentes, y provoca que la grieta se propague a través de ellos. Por lo tanto, esta definición de tenacidad no se corresponde con el criterio que se produce en la fractura. Las magnitudes que determinan la tenacidad a la fractura son dos:

- *La energía crítica liberada, G_c* , se define como la energía crítica necesaria para la propagación de una grieta por unidad de área. El criterio energético establece, que la propagación de una grieta se produce cuando la energía disponible para el crecimiento de la misma, es suficiente para superar la resistencia que opone el material a su extensión. Tal resistencia se corresponde con la energía asociada a la creación de nuevas superficies, al trabajo de deformación plástica o cualquier otro tipo de energía disipativa implícita en la propagación de la grieta. Este criterio define el concepto de energía disponible para el crecimiento de la grieta (G), como el cambio en la energía potencial de un material elástico con respecto al área de la grieta. En el momento de la fractura, si el trabajo realizado en una muestra supera la energía crítica, $G = G_c$, (tasa crítica), se produce la fractura y constituye una medida de la tenacidad a la fractura.

- *El factor de intensidad de fuerza crítico, K_c* , define, en términos de intensidad de tensiones, el valor crítico de un material. La utilidad del factor de intensidad de tensiones, K , radica en que éste define las condiciones existentes en la grieta y permite determinar las tensiones y deformaciones que se producen en el material. En la práctica la determinación de K en función de las condiciones de contorno geométricas y de carga es posible. En el caso límite, la fractura se producirá cuando se aplique un factor de intensidad de tensiones mayor al valor crítico del material, $K = K_c$.

3.3 Objetivos

En el primer trabajo de este capítulo se ha perseguido el objetivo de estudiar efecto del modificador y su concentración en la reacción de curado, así como, el efecto de la temperatura empleada en la polimerización y, para ello, se llevan a cabo medidas dieléctricas y reológicas.

El objetivo del cuarto de los trabajos de esta tesis, ha sido determinar la influencia en el grado de dispersión de los silicatos laminares dentro de la matriz epoxi, así

como la influencia en su concentración en la mejora de las propiedades mecánicas de flexión, resistencia a la fractura y la estabilidad térmica.

3.4 Referencias

- [1] T.J.Pinnavaia and G.W.Beall, *Polymer-Clay Nanocomposites*, Wiley: West Sussex, Inglaterra (2002).
- [2] L. Cabedo, E. Gimenez, J.M. Lagaron y col., *Polymer*, 45 (2004) 5233
- [3] Y.Zhong, Z.Y. Zhu and S.Q.Wang, *Polymer*, 46 (2005) 3006.
- [4] A.Samakande, P.C.Hartmann, V.Cloete and col., *Polymer*, 48 (2007)1490.
- [5] P.G.Villaluenga, M.Khayet, M.A. Lopez-Manchado and col., *Eur Polym J*, 43 (2007) 1132.
- [6] J.Golebiewski and A.Galeski, *Compos Sci Technol*, 67 (2007) 3442.
- [7] J.Moraviec, A.Pawlak, M.Slouf and col., *Eur Polym J*, 41 (2005) 1115.
- [8] W.J. Boo, L.Y. Sun, J.Liu and col., *Compos Sci Technol*, 67 (2007) 262.
- [9]. Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T and Kamigaito O, *J. Mater. Res.*, 8, (1993), 1179.
- [10]. Liang YY, Wu DQ, Feng XL and Mullen K, *Adv. Mater.* 1, (2009) 21.
- [11]. Si Y and Samulski ET, *Nano Lett.*, 8, (2008) 1679
- [12] J. P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu and J. Williams, *Thermosetting Polymers*, New York, 2002.
- [13] D. Adolf and J. E. Martin, *Macromolecules*, 23 (1990) 527-531.
- [14] S. Pichaud, X. Duteurtre, A. Fit, F. Stephan, A. Maazouz and J.P. Pacault, *Polym Int*, 48 (1999) 1205-1218.
- [15] S. Kasapis, I. M. Al-Marhoobi and J. R. Mitchell, *Carbohydrate Research*, 338 (2003) 787-794.
- [16] J. Lange, N. Altmann, C. T. Kelly and P. J. Halley, *Polymer*, 41 (2000) 5949-5955.
- [17] O. Becker, G. P. Simon, R. J. Varley and P. J. Halley, *Polym Eng Sci*, 43 (2003) 850.

- [18] M. D. Martín, M. Ormaetxea, I. Harismendy, P. M. Remiro and I. Mondragon, *Eur Polym J*, 35 (1999) 57-68.
- [19] M. Takeda, T. Norisuye and M. Shibayama, *Macromolecules*, 33 (2000) 2909-2915.
- [20] S. Richter, V. Boyko and K. Schroter, *Macromol Rapid Commun*, 25 (2004) 542-546.
- [21] M. Takenaka, T. Kobayashi, K. Siajo, H. Tanaka, N. Iwase, T. Hashimoto and M. Takahshi, *J Chem Phys*, 121 (2004) 3323-3328.
- [22] J. P. Eloundou, J. F. Gerad, J. P. Pascault, G. Boiteux and G. Seytre, *Angew. Makromol. Chem.*, 263 (1998) 57-70.
- [23] S. A. Madbouly, J. U. Otaigbe, A. K. Nanda and D. A. Wicks, *Macromolecules*, 38 (2005) 4014-4023.
- [24] S. Coppola, S. Acierno and N. Grizzuti, *Macromolecules*, 39 (2006) 1507-1514.
- [25] D. Dean, R. Walker, M. Theodore, E. Hampton and E. Nyairo, *Polymer*, 46 (2005) 3014-3021.
- [26] S. Mortimer, A. J. Ryan and J. L. Standford, *Macromolecules*, 34 (2001) 2973-2980.
- [27] H. H. Winter, P. Morganelli and F. Chambon, *Macromolecules*, 21 (1988) 532-535.
- [28] A. Ponton, *J Non Crystalline Solids*, 351 (2005) 45-53.
- [29] E. J. Lee, K. S. Dan and B. C. Kim, *J Appl Polym Sci*, 101 (2006) 465-471.
- [30] Kremer, F.; Schönhal, A., *Broadband dielectric spectroscopy*. Springer: New York, 2003 p 721.
- [31] Runt, J. P. and Fitzgerald, J. J., *Dielectric spectroscopy of polymeric materials. Fundamentals and applications*. American Chemical Society: Washington, DC, 1997 p 461.
- [32]. Blythe, A. R., *Electrical properties of polymers*. Cambridge University Press: Oxford, 1979.
- [33]. Boese, D. and Kremer, F. *Macromolecules*, 23 (3) (1990) 829-835.

- [34] W. J. Tseng and C. H. Wu, *Acta Materialia*, 50 (2002) 3757-3766.
- [35] H. Miyagawa, K. H. Foo, I. M. Daniel and L. T. Drzal, *J Appl Polym Sci*, 96, (2005) 281-287.
- [36] H. Shirono, Y. Amano, M. Kawaguchi and T. Kato, *J Colloid Interface sci*, 239 (2001) 555-562.
- [37] F. Saint-Michel, F. Pignon and A. Magnin, *J Colloid Interface sci*, 267 (2003) 314-319.
- [38] F. Pignon, A. Magnin, J. M. Piau, B. Cabane, P. Lindner and O. Diat, *Phys Rev E*, 56 (1997) 3281.
- [39] W. J. Tseng and C. H. Wu, *Acta Materialia*, 50 (2002) 3757-3766.
- [40] R. Kotsilkova, D. Fragiadakis and P. Pissis, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 43 (2005) 522-533.
- [41] J. J. Guo and J. A. Lewis, *J Am Ceram Soc*, 83 (2000) 262-272.
- [42] C. Allain, M. Cloitre and M. Wafra, *Phys Rev Lett*, 74 (1995) 1478- 1481.
- [43] W. H. Shih, W. Y. Shih, S. I. Kim, J. Lin and I. A. Aksay, *Phys Rev A*, 42 (1990) 4772-4779.
- [44] J. M. Piau, M. Dorget, J. F. Paliarne and A. Pouchelon, *J Rheol*, 43 (1999) 305.
- [45] K. Xiao, L. Ye and Y. S. Kwok, *J Mater Sci*, 33 (1998) 2831-2836.
- [46] M. L. Arias, P. M. Frontini and J. Williams, *Polymer*, 44 (2003) 1537-1546.
- [47] F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto and R. E. Gorga, *J Composite Materials*, 40 (2006) 1511-1575.
- [48] M. Hadj Meliani, Z. Azari, M. Al-Qadhi, N. Merah and G. Pluvinage. *Composites Part B: Engineering*, 80 (2015) 126-133.
- [49] F. Schmidt, F. Clement and E. P. Giannelis, *Adv Funct Mater*, 16 (2006) 417-425.
- [50] F. Mammeri, E. L. Bourhis, L. Rozes and C. Sanchez, *J Mater Chem*, 15 (2005) 3787-3811.
- [51] R. A. Vaia, J. K.D., E. J. Kramer and G. E.P., *Chem. Mater.*, 8 (1996) 2628-2635.
- [52] Valentini L, D, Kenny JM. *Omp. Sci. And tech*; 68 (2008) 1008-1014

- [53] M. J. Angladam, J. Alcalá, L. M. Llanes, A. M. Matero and M. N. Salán, *Fractura de Materiales*, Barcelona, 2002.
- [54] J. L. Arana and J. J. González, *Mecánica de fractura*, Zarautz, 2002.
- [55] Mian Wang, Xiaoshan Fan, Warintorn Thitsartarn and Chaobin He. *Polymer*, 58 (10) (2015) 43-52.

Curing of an Epoxy Resin Modified with Nanoclay Monitored by Dielectric Spectroscopy and Rheological Measurements

G. Kortaberria¹, L. Solar², A. Jimeno¹, E. Serrano, C. Gómez² and I.
Mondragon¹

¹“Materials +Technologies” Group, Escuela Universitaria Politécnica,
Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea, Plaza Europa 1,
20018 Donostia-San Sebastián, Spain

²Institut de Ciència dels Materials (ICMUV), Universitat de València, Dr
Moliner, 50. 46100 Burjassot (Valencia).

Received: 24 February 2006. Accepted: 13 July 2006

Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102, 5927-5933

DOI 10.1002/app.25108

ABSTRACT

Dielectric and rheological measurements have been performed in “real-time” to follow curing reaction on blends of a diglycidyl ether of bisphenol-A epoxy resin with 4,4-methylenebis(2,6-diethylaniline) (MDEA) hardener and different amounts of organically modified nanoclay (Nanofil 919) as modifier. The effect of the modifier and its amount on the curing reaction, as well as that of the curing temperature has been studied. Changes in molecular mobility in the reaction mixture have been investigated by dielectric relaxation spectroscopy (DRS). Evolutions of ionic conductivity and main relaxation have been analysed and vitrification times have been obtained and compared with those obtained by rheological measurements. The relaxational behaviour has been analysed through curing in the frequency domain, being the displacement of the main relaxation indicative of the cure reaction advancement. Gelation and vitrification times for the nanocomposite systems have been found to be lower than for the neat resins, indicating a catalytic effect of the clays on the curing reaction.

1. Introduction

Polymer-clay nanocomposites based on layered silicates like montmorillonite have been widely studied during the last ten years. Nanocomposites are usually prepared by adding a silicate to a polymer during its polymerization, or to a solvent-swollen polymer, or to the polymer melt [1-3]. Polymer-clay nanocomposites can show remarkable property improvement (increased tensile properties, decreased gas permeability, decreased solvent uptake, increased thermal stability and flame retardance) when compared to conventionally-scaled composites [2, 4].

While thermoplastic polymer nanocomposites have been widely studied, thermoset polymer ones are beginning to receive considerable attention as well [5-7]. For both systems, the precise mechanism(s) by which the property enhancements reported are achieved remains a matter of ongoing debate. The ability to process thermoset nanocomposites into useful forms depends upon the ability to control the interplay of the thermoset composition (resin, curing agent, clay, etc.) and its effect on the curing process (gelation, vitrification, kinetics or crosslink density) and the morphology development [8]. Concerning the curing process, gelation and vitrification are the most significant phenomena. In this process, linear chains cross-link originating, in most cases, three-dimensional networks, and at the end of cure various chains develop into an infinite molecular weight network.

Dielectrometry has been developed by many authors as a non-destructive and convenient method for monitoring of thermosets curing. Many dielectric studies of epoxy-amine systems have been reported [9-13]. Several groups [14-17] have tried to relate the changes in dielectric properties to chemical and physical phenomena that occur during reaction. Rheological measurements have been widely used to monitor the cure process of epoxy/amine systems [18-20], determining adequate criteria to obtain gelation and vitrification times.

The main objective of this work is to monitor in situ and in “real-time” the cure of nanoclay-modified epoxy thermosets by using dielectric relaxation spectroscopy and rheological measurements. Gelation, vitrification, ionic conductivity evolution and relaxational behaviour have been analysed. The effect of modifier and its amount and that of the cure temperature have also been analysed, comparing results obtained from both techniques.

2. Experimental

The layered silicate used in this study (Nanofil 919) was kindly supplied by Süd Chemie. It is a montmorillonite organically modified with a benzyltallowdimethyl ammonium salt ($[(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{PhHT}]$, where HT is 65 % C18, 30 % C16, 5 % C14), with an interlayer distance of 2.0 nm, medium particle size around 35 μm , and a loss on ignition of 35 %. A diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA Gy250) epoxy resin provided by Ciba Resins was used as matrix. The curing agent was 4,4-methylene bis(2,6-diethyl aniline) (MDEA) of Lonzacure.

For the nanocomposite preparation, the organoclay, previously dried for 24 h at 80 °C, was mixed with the matrix for 30 min at room temperature. Then the mixture was degassed at this temperature under vacuum for 2 h. Stoichiometric mixtures of epoxy-amine were prepared by dissolving the amine in the epoxy-silicate mixture for 5 min at 90 °C.

Dielectric measurements have been performed on a Solartron 1260 impedance gain-phase analyser operable in the range from 0.1 Hz to 10 MHz, interfaced with a computer to the reaction cell used. The measuring cell consists of two glass slides separated by a 1 mm thick teflon spacer. Thin aluminium electrodes, with a surface area of 4 cm^2 are placed on each glass plate. The cell constant K is equal to 25 cm. At each frequency f a 5mV AC excitation wave is applied to the metallic electrodes located in the sample cell and the overall impedance is measured. Using the cell constant the machine transforms the impedance values in complex permittivity

values, which are used in this work. Further information about these transformations and used equation can be found elsewhere [21-23]. The excitation frequency was varied from the maximum of 10 MHz to a minimum value that depends on time and temperature of the measurement and was chosen to be representative of the migrating charge region, but high enough that electrode blocking effects might be excluded. The used frequency range was from 10 Hz to 10 MHz, because between 0.1 and 10 Hz the impedance reached too high values in our experimental equipment. The time scale of each experiment (about one minute) was negligible in comparison with the time scale of the changes in the polymer-forming network, and hence each measurement can be taken to represent a structural state.

Rheology and cure transition measurements were carried out with a TA instruments AR1000 amplitude control. Plate-plate geometry (25mm) was used. Multiwave time sweeps were used to examine both gelation and vitrification transitions. Multiwave tests allow the dynamic response to different frequencies to be analysed at the same time [24], which is essential in characterisation of reacting systems. Because the viscosity of the system changes significantly during the curing process, a control program was used in which the oscillation stress increase with the applied amplitude diminishes. This allows cure characterization in the whole conversion range. Prior to these tests dynamic strain sweep tests were conducted at a range of strains to ensure the systems were within the linear viscoelastic region.

3. Results and discussion

3.1 Dielectric measurements

Cure monitoring of clay-modified epoxy matrices has been developed by DRS for systems with different amounts of clay (from 1 to 5 wt %) at different cure temperatures from 120 to 160 °C. Evolution of dielectric complex permittivity (ϵ^*)

with cure time and frequency and the behaviour of ionic conductivity (σ) with cure time are analyzed for each system. The effect of the clay and its amount on cure and that of the cure temperature is studied.

Complex dielectric permittivity has a capacitive component (dielectric constant, ϵ') and a resistive one (dielectric loss, ϵ''). Since the permittivity and loss are related by the Kramers-Kronig transform [25], only the loss data are presented in the figures. Figure 1a-b shows 3D plots of dielectric loss (ϵ'') vs frequency and cure time for isothermal cure at 120 °C of the neat epoxy matrix and matrix modified with 1 wt% clay respectively. Ionic conductivity and electrode polarisation due to ionic species give the increase in ϵ'' at low frequencies and cure times (note that values are cut in order to follow the main relaxation).

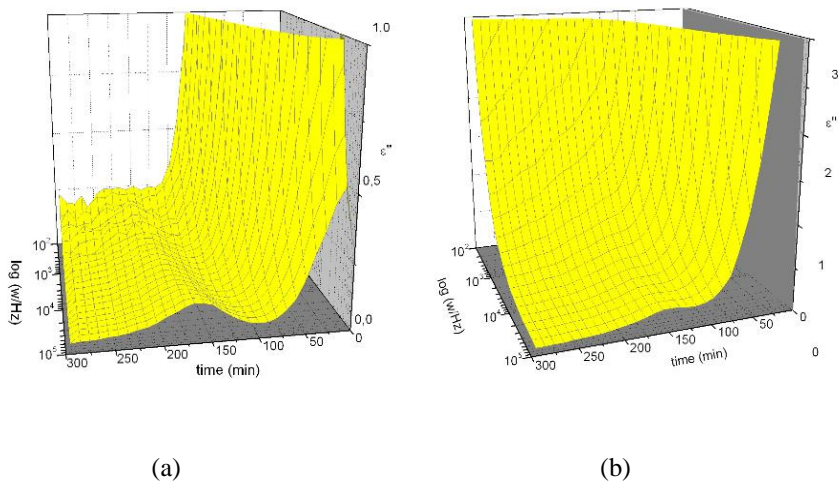


Figure 1. Three-dimensional dielectric loss-frequency-cure time plots for curing at 120°C of (a) neat epoxy matrix and (b) epoxy matrix modified with 1 wt% clay.

For the clay-modified matrix, the increase in ϵ'' is higher than in the neat system and higher values are present during all the cure process. The ionic species of the clay increase the conductivity of the mixture as shown below in the section dedicated to conductivity, being ϵ'' values higher. The importance of these effects

due to ions decreases with increasing cure time since ion mobility decreases as the local viscosity of the mixture increases. At longer cure times, when dipolar contribution dominates the response, ϵ'' shows a well-defined peak in the frequency domain due to the α -relaxation process, which arises from the large-scale motions of dipoles associated with polymeric species present in the mixture [23, 26]. The peak appears from the high frequency region and moves to lower frequencies as the cure advances [13, 16, 17, 21-23]. During the cure, as the glass transition temperature (T_g) of the resin becomes higher and the medium becomes more viscous, the chain segments have more difficulties to move, and consequently dipoles need longer times for their orientation and relaxation. It has to be noted the frequency at which the dipolar contribution begins to dominate the response is higher for the clay-modified matrix due to the presence of ionic species of the clay, so higher frequencies are needed to obtain well-defined peaks, as it is shown below. To analyze more precisely the evolution of the α -process, it becomes interesting to study its behaviour with cure time at different frequencies. In that way, the frequency of appearance of the loss peak and vitrification times of the curing systems are analyzed. Figure 2a-c shows the ϵ'' vs cure time plots at different frequencies for the unmodified epoxy matrix and those modified with 1 and 2 wt% clay, respectively, at 120 °C. Logarithmic scale is used to include all the frequencies in one plot.

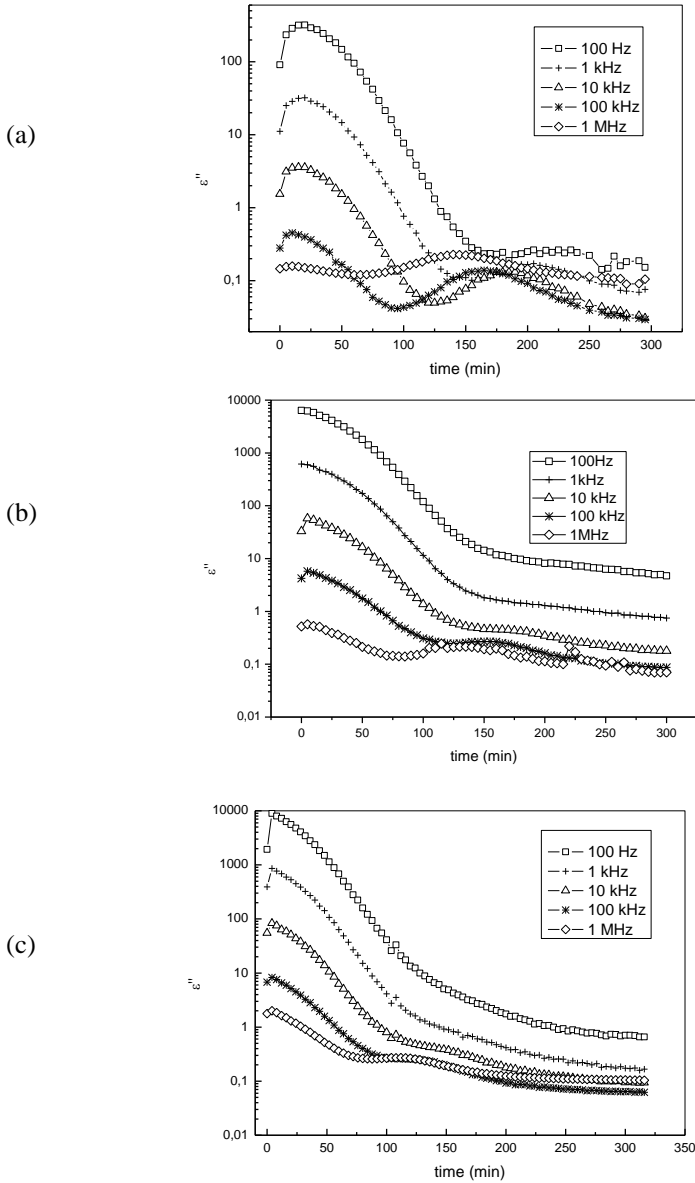


Figure 2. Dielectric loss versus cure time plots at several frequencies for curing at 120°C of (a) neat epoxy matrix, (b) epoxy matrix modified with 1 wt% clay, and (c) epoxy matrix modified with 2 wt% clay.

It can be clearly seen that the maximum of the ϵ'' peak (which corresponds with the main relaxation and T_g of the system) moves steadily to longer times with decreasing frequency, as shown for other glass-forming thermosetting systems [27]. In the case of the neat matrix the peak begins to appear at around 100 Hz as shown for other epoxy/amine systems [21-23,27], while for clay-modified matrices the peak is well-defined at frequencies higher than 10 or even 100 kHz. The higher the clay content the higher the frequency of appearance is, due to the higher contribution of the conductive component of the loss. The clay increases the conductivity of the matrix (ϵ'' values are higher for modified ones) due to its ionic species, higher frequencies being needed to be in the dipolar domain and appreciate the peak. For the matrix modified with 5 wt% clay, the strong conductivity component masks the dipolar one and the peak is not well defined at the used frequency range.

Vitrification occurs when the resin changes from the liquid to the glassy state. When the cure proceeds at a constant temperature, the time at which the increasing T_g of the system reaches the cure temperature defines this physical event. Vitrification times can be obtained from ϵ'' vs cure time plots as follows: ϵ'' shows a transition presented like a peak, related to the increasing hindrance that the dipoles feel as the reaction progresses and the network expands, their relaxation time will lengthen, shifting the dielectric loss peak to lower frequencies [28]. After this transition ϵ'' reaches an asymptotic value indicating that the system does not change any more at this temperature. Times at which these asymptotic values are reached can be considered as times for which the mobility of the dipoles (related to the T_g of the system) have reached the minimum and the T_g of the system has reached the cure temperature, being the system vitrified [21-23, 28]. To calculate vitrification times, first tangents to the plots are drawn both in the final constant region and in the decreasing region (after the maximum of the peak), and the intersection of the tangents gives the vitrification times [21-23,29,30]. Table I shows

vitrification times obtained in that way for all the systems except for that containing 5 wt% clay, in which the absence of a well-defined peak makes impossible the determination of a feasible vitrification time.

Table I. Vitrification times (min) for Neat Epoxy Matrix and Modified with 1 and 2 wt%Clay at Several Temperatures between 120 and 160°C, as Obtained from Dielectric Relaxation Spectroscopy

T (°C)	Neat	1 wt%	2 wt%
120	250	225	210
140	160	150	140
160	110	110	100

To study the effect of the clay amount and cure temperature on the curing process, Figure 3 shows ϵ'' vs cure time plots for the unmodified matrix and modified with 2 and 5 wt % clay at 120 °C and 250 kHz, while Figure 4 shows ϵ'' vs cure time plots for the matrix modified with 1 wt. % clay at 120, 140 and 160 °C and 1 MHz.

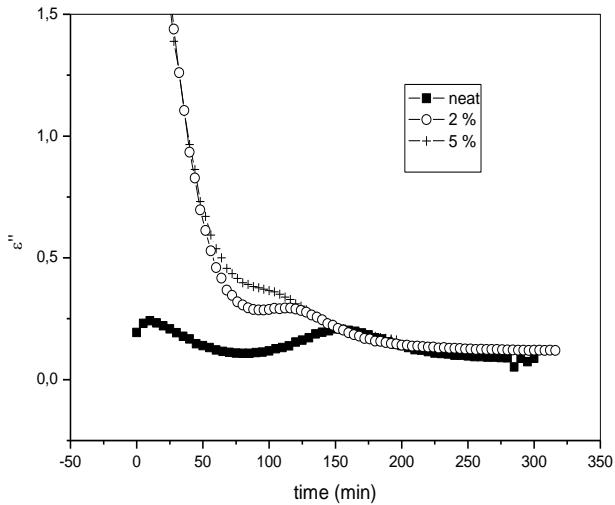


Figure 3. Dielectric loss versus cure time plots at 250 MHz for curing at temperatures between 120°C of neat epoxy matrix modified and modified with 2 and 5 wt% clay.

It is worth to note that the clay content increases loss values due to the higher conductivity produced by its ions and makes the cure reaction to be faster, being vitrification times shorter with higher clay contents, as shown by other authors for very similar clays [31,32]. The catalytic effect could be possibly due to the existence of attractive forces between the clay and the growing prepolymer.

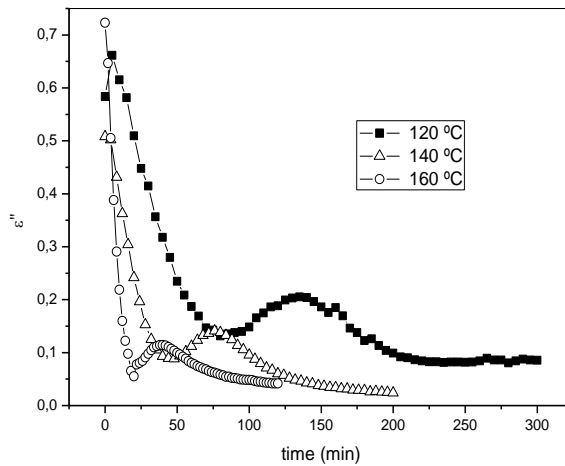


Figure 4. Dielectric loss versus cure time plots at 1 MHz for curing at temperatures between 120 and 160°C of epoxy matrix modified with 1 wt% clay

The cation-exchange capacity of the layered silicate possibly influenced the polymerisation of the epoxy resin between the silicate layers induced by the organic alkylammonium ions that contains [33,34]. For constant clay content, the higher the cure temperature the faster the reaction advances and the shorter vitrification times are.

Evolution of ionic conductivity with cure time has been analyzed in order to quantify the highest conductivity of systems modified with the clay and its evolution during cure process. The ionic conductivity is given by

$$\sigma = \omega \epsilon_0 \epsilon_c'' \quad (1)$$

where ω is the angular frequency, ϵ_0 is the air permittivity and ϵ_c'' is the conductive component of the dielectric loss. Ionic conductivity is calculated from dielectric loss data during the first stages of the cure process, when ionic conductivity dominates the response [21-23, 28].

Figure 5 shows the evolution of ionic conductivity during cure process for the neat epoxy matrix and modified with 1, 2 and 5 wt% clay at 120 °C.

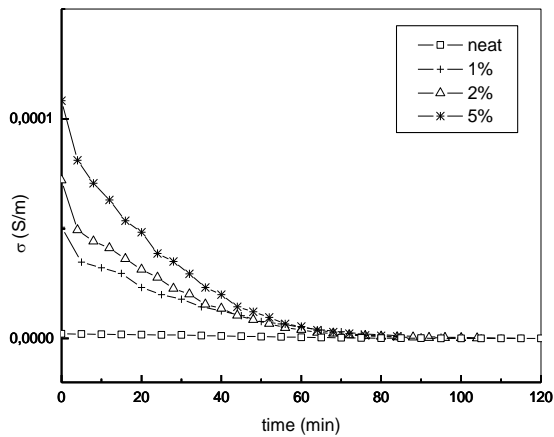


Figure 5. Ionic conductivity versus cure time plots for curing at 120°C of neat epoxy matrix and modified with 1, 2, and 5 wt % clay.

It can be clearly seen that the clay increases conductivity strongly due to the presence of ions in it, being the increase higher for higher clay contents. Furthermore the fall in conductivity, related with the increase in viscosity due to reaction advance, occurs faster for higher clay contents due to its effect on cure reaction. As reaction advances faster with higher clay contents, viscosity increases faster and the conductivity decreases more rapidly.

The effect of temperature on conductivity can be seen in Figure 6, which shows the ionic conductivity evolution for the matrix modified with 2 wt% clay at different temperatures from 120 to 160 °C. Conductivity becomes higher with the

increase of temperature due to the higher mobility of the ions, but it also falls faster due to the advance of the reaction, favoured at high temperatures.

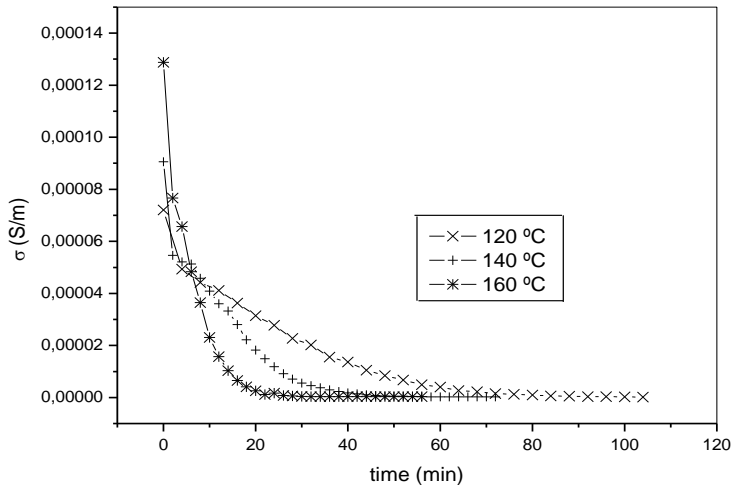


Figure 6. Ionic conductivity versus cure time plots for curing at temperatures between 120 and 160°C of epoxy matrix modified with 2 wt % clay.

3.2 Rheological measurements

The continuous monitoring of the viscoelastic behaviour of the samples during network formation allows following events that take place during curing. At a critical extent of reaction, the epoxy/amine system undergo a pseudo phase transition from liquid to solid as network formation proceeds. The gelation point of a chemically crosslinked system is clearly defined as the time at which the weight-average molecular weight diverges [35-37], leading to a sharp increase in the loss modulus, G'' . At this moment, covalent bonds connect across the whole volume of the curing material, and a macroscopic network is formed. On the basis of the Winter-Chambon criterion at the gelation point $\tan \delta$ is independent of the frequency, and storage modulus, G' , and loss modulus, G'' , have the same power-law frequency dependence [35, 36, 38]. In this work, the Winter-Chambon criterion has been applied to determine the gelation point, as can be seen in Figure 7 for the

neat matrix cured at 120 °C. After the sharpe increase of G'' due to gelation a maximum appears, related with the vitrification of the system [39-41]. In this work vitrification times from rheological measurements have been taken as the time at which the maximum in G'' appears.

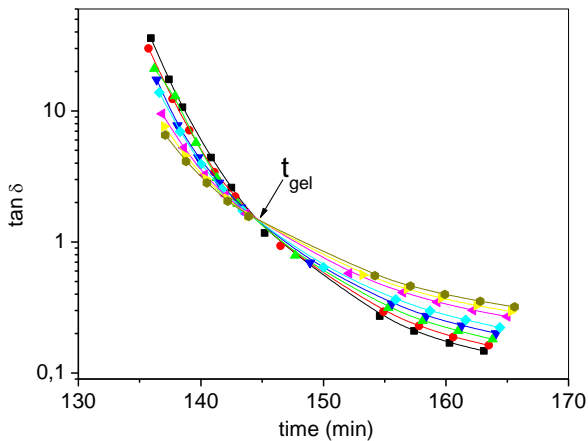
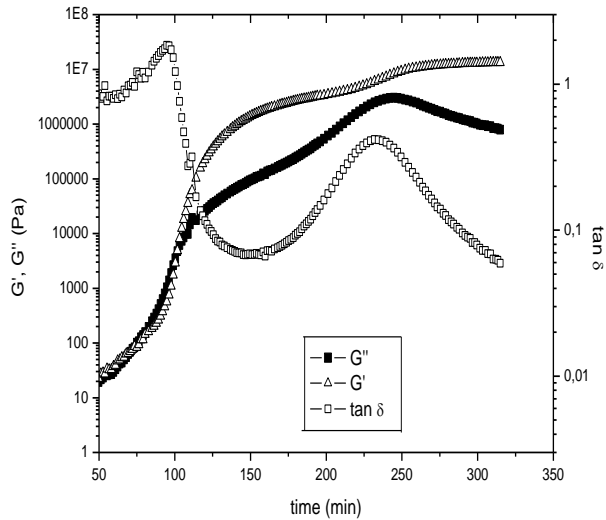


Figure 7. Loss tangent ($\tan \delta$) in logarithmic scale, obtained from multiwave tests for curing of neat epoxy matrix at 120°C.

As an example, Figure 8 shows G' , G'' and loss tangent ($\tan \delta$) at 1 kHz during cure for 1 wt% clay modified matrix at 120°C.

Table II summarises gelation and vitrification times obtained for 0, 1, 2 and 5 % wt clay modified matrices at various cure temperatures from 120 to 160°C. The catalytic effect of the clay can be clearly seen, being gelation and vitrification times shorter by increasing the clay content. Although they are not shown in the present work, conversion data obtained from calorimetric measurements (yet not published) show that the conversion at gelation and vitrification depend on the clay content, indicating that the interfacial region between the clay and the polymer may dominate the properties.



Figure

loss

and loss tangent ($\tan\delta$) during cure of epoxy matrix modified with 5 wt% clay at 120°C.

8. Storage modulus, G' , modulus G'' ,

Vitrification times obtained from rheological measurements are in quite good agreement with those obtained from dielectric measurements, validating the dielectric spectroscopy as a suitable technique to determine vitrification times for these systems as was shown by the authors for epoxy/amine systems modified with elastomers and thermoplastics [22-23], in which dielectric measurements were carried out simultaneously with near infrared spectroscopy and results validated with rheology.

Table II. Vitrification times (min) for Neat Epoxy Matrix and Modified with 1, 2, and 5 wt% Clay at Several Temperatures between 120 and 160°C, as obtained from Rheological Measurements.

T (°C)	Gelation				Vitrification			
	0 wt%	1 wt%	2 wt%	5 wt%	0 wt%	1 wt%	2 wt%	5 wt%
120	145	140	130	100	244	230	220	210
140	65	60	58	47	160	154	150	-
160	31	29	27	20	120	120	110	-

4. Conclusions

In this paper the curing reaction of nanoclay-modified epoxy resins has been “in situ” monitored. The dielectric results have been generated using an experimental set-up assembled in our laboratory for real-time monitoring of cure reactions.

Vitrification of the reacting blends and the evolution of their main relaxation process with cure time and frequency have been studied by dielectrometry. The effects of curing conditions, such as temperature and amount of modifier, on the curing reaction are also reflected in this relaxation. The evolution of the peak towards lower frequencies reflects the reaction advance. Conductivity data extracted from ϵ'' show that the clay leads to a sharp increase in ionic conductivity, masking the dipolar component and increasing the frequency of appearance of a well-defined peak corresponding to the main relaxation.

Gelation and vitrification times have been obtained by rheological measurements, finding a good agreement with vitrification times obtained from dielectrics. Both techniques show the catalytic effect of the clay, accelerating cure reaction probably due to the attractive forces between the clay and the growing prepolymer. The cation-exchange capacity of the layered silicate possibly influences the polymerisation of the epoxy resin between the silicate layers as induced by the alkylammonium ions that contains.

Acknowledgement

Funding of this work was provided by the “Ministerio de Educación y Ciencia” (Spain) through Grants MAT 2003-08125 and MAT 2002-03485. L. Solar is also indebted for a FPI fellowship grant.

References

- [1] Lan T., Pinnavaia T.J., *Chem. Mater.*, 6, 2216 (1994).
- [2] Giannelis E.P., *Adv. Mat.*, 8, 29 (1996).
- [3] Usuki A., Kato M., Okada A., Karauchi T., *J. Appl. Polym. Sci.*, 63, 137 (1997).
- [4] Le Baron P.C., Wang Z., Pinnavaia T.J., *Appl. Clay Sci.*, 15, 11 (1999).
- [5] Chen C., Curliss D., *J. Appl. Polym. Sci.*, 90, 2276 (2003).
- [6] Kong D., Park C.E., *Chem. Mater.*, 15, 419 (2003).
- [7] Salahuddin N.A., *Polym. Adv. Tech.*, 15, 251 (2004).
- [8] Ganguli S., Dean D., Jordan K., Price G., Vaia R., *Polymer* 44, 1315 (2003).
- [9] Simpson J.O., Bidstrup S.A., *J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.*, 33, 55 (1995).
- [10] Levita G., Livi A., Rolla P.A., Culicchi C., *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 34, 2731 (1996).
- [11] Elondou J.P., *Eur. Polym. J.*, 35, 1473 (1999).
- [12] Elondou J.P., *Eur. Polym. J.*, 35, 1481 (1999).
- [13] Koike T., *J. Appl. Polym. Sci.*, 50, 1943 (1993).
- [14] Boiteux G., Dublineau P., Feve M., Mathieu C., Seytre G., Ulanski J., *Polym. Bull.*, 30, 441 (1993).
- [15] Mangion M.B.M., Johari J.P., *J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.*, 29, 1127 (1991).
- [16] Parthun M.G., Johari J.P., *J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.*, 30, 655 (1992).
- [17] Koike T., *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, 679 (1992).
- [18] Bonnet A., Pascault J.P., Sautereau H., Taha M., Camberlin Y., *Macromolecules*, 32 8517 (1999).
- [19] Kim H., Char K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 955 (2000).
- [20] Yu Y., Wang M., Gan W., Tao Q., Li K., *J. Phys. Chem. B*, 108, 6208 (2004).
- [21] Kortaberria G., Arruti P., Mondragon I., *Polym. Int.*, 50, 957 (2001).
- [22] Kortaberria G., Arruti P., Mondragon I., *Macromol. Symp.*, 198 (1), 389 (2003).
- [23] Kortaberria G., Arruti P., Gabilondo N., Mondragon I., *Eur. Polym. J.*, 40, 129 (2004).

- [24] Holly E.E., Venkataraman S.K., *J. Non Newtonian Fluid. Mech.*, 27, 17 (1988).
- [25] Mijovic J., Sy J.W., *Macromolecules*, 35, 6370 (2002).
- [26] Fitz B.D., Mijovic J., *Macromolecules*, 32, 4134 (1999).
- [27] Maistros G.M., Bucknall C.B., *Polym. Eng. Sci.*, 36, 1517 (1994).
- [28] Fitz B.D., *Impedance spectroscopy of reactive and non-reactive polymers*. Thesis, Polytechnic University of New York, 1996.
- [29] MacKinnon A.J., Jenkins S.D., McGrail P.T., Pethrick R.A., *Macromolecules*, 25, 3492 (1992).
- [30] MacKinnon A. J., Jenkins S.D., McGrail P.T., Pethrick R.A., *Polymer*, 34, 3252 (1993).
- [31] Dean D., Walker R., Theodore M., Hampton E., Nayro E., *Polymer*, 46, 3014 (2005).
- [32] Ton That M., Ding P., Fang G., Hoa S.V., *Polym. Eng. Sci.*, 44, 1132 (2004).
- [33] Chen D., He P., *Comp. Sci. Tech.*, 64, 2501 (2004).
- [34] Becker O., Cheng Y.B., Varley R.J., Simon G.P., *Macromolecules*, 36, 1616 (2003).
- [35] Tercjak A., Serrano E., Remiro P.M., Mondragon I., *J. Appl. Polym. Sci.*, in press.
- [36] Winter H.H., *Polym. Eng. Sci.*, 27, 1698 (1987).
- [37] Chambon F., Winter H.H., *Polym. Bull.*, 13, 499 (1985).
- [38] Ishii Y., Ryan A., *Macromolecules*, 33, 158 (2000).
- [39] Aizpurua B., Franco M., Corcuera M.A., Ricardi C.C., *J. Appl. Polym. Sci.*, 76, 1269 (2000).
- [40] Martinez I., Martin M.D., Eceiza A., Oyanguren P., Mondragon I., *Polymer*, 41, 1027 (2000).
- [41] Ormaechea M., Forcada J., Mujika F., Valea A., Martin M.D., et al., *J. Mater. Sci.*, 36, 845 (2001).

Synthesis and Properties of Amine-Cured Epoxy/Organophilic Layered Silicate Nanocomposites

Lorena Solar¹, Rafael Muñoz-Espí², Clara M. Gómez^{1,*}

¹ Departament de Química Física & Institut de Ciència dels Materials (ICMUV), Universitat de València, Dr Moliner 50, 46100 Burjassot, Spain

² Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Ackermannweg 10, 55128 Mainz, Germany

Received: 1 October 2007. Accepted: 7 August 2008

Journal of Composite Interfaces, 2009, 16, 157-173

DOI: 10.1163/156855409X402849

ABSTRACT

Epoxy-layered silicate composites have been prepared by dispersing an organically modified montmorillonite (Nanofil 919) in an epoxy resin and curing in the presence of an aromatic hardener. Dispersion of the layered silicate within the epoxy matrix was verified using X-ray diffraction and transmission electron microscopy revealing that interaction improves upon organic silicate modification. Flexural properties and toughness increase with the organic silicate loading whereas glass transition temperature decreases and thermal stability remains practically unmodified.

1. INTRODUCTION

Epoxy resins, owing to the ease of process and excellent engineering performance upon curing, are the most commonly used engineering thermosets [1,2]. Applications of epoxy resins range from adhesives and coating to electrical insulators and matrix resins of advanced structural composites. Research has focused on improving toughness without sacrificing easy processability, high stiffness, heat distortion temperature, and thermal stability [3-8]. Two main procedures are used in this direction: (a) the variation of the epoxy molecular architectures, especially crosslink densities, and (b) addition of rubbers, thermoplastic polymers or fillers to the epoxy prepolymer, which results in a two-phase system upon epoxy curing. Rubber-toughened epoxy resins improve toughness by sacrificing stiffness [2], altering thereby optical, thermal and electrical properties, rheological features, flammability, and gas permeability.

More recently, special interest has been centred on the study of nanocomposites, which are composite materials consisting of building blocks in the nanometer or tens-of-nanometer-size scales [9]. Their properties are determined not only by the bulk properties of each of the components, but also by complex interactions between different phases and the interfaces. Among the nanocomposites, polymer-layered silicate nanocomposites have attracted special attention due to their low cost and easy processability [6-26]. However, in order to attain a good dispersion or to improve the epoxy swelling, it is important to render layered silicates organophilic by means of ion exchange with alkylammonium ions to achieve separation and dispersion of the silicate layers within the epoxy matrix. In general, different types of polymer layered silicate (PLS) nanocomposites are thermodynamically achievable depending on the strength of interfacial interactions between the polymer matrix and the layered silicate [10, 26]. These types can be classified as: (a) *intercalated nanocomposites*, consisting of a regular insertion of the polymer in between the silicate layers; (b) *flocculated nanocomposites*, in which the silicate layers are sometimes flocculated due to hydroxylated edge-edge

interaction of the silicate layers; and (c) *exfoliated nanocomposites*, in which the individual clay layers are dispersed in the matrix forming a monolithic structure with average distances that depend on the clay loading.

Real samples are often in between these idealised morphologies, which have to be considered as extreme situations. Different parameters, such as the alkyl chains length of the alkylammonium ion in modified clay, the curing agent or temperature, swelling conditions, mechanical stirring, sonication, and clay loading are critical in the preparation of epoxy laminar clay nanocomposites.

In view of the increasing interest on epoxy nanocomposites, the aim of our study was to prepare epoxy nanocomposites by using a commercial unmodified (Nanofil757) and organophilic modified (Nanofil 919) montmorillonite, and to determine their structures, mechanical and thermomechanical properties. The influence of component interactions on intercalation and/or exfoliation and on the resulting properties of the composites prepared has been investigated by comparing with sodium montmorillonite. More specifically, this work can be divided in two parts: i) the effect of the modification on the reinforcement is compared for a constant loading, and ii) the effect of the loading is analysed for the organophilic filler.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials and Sample Preparation

The epoxy resin used in this study was commercial diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA), Araldite® GY 250, kindly provided by Vantico Spain. The epoxy content was 5.34 eq/kg, as determined by acid titration, with a weight per equivalent of 187.3 g/eq and a hydroxyl/epoxy ratio of 0.122.

Two types of clays, provided by Süd Chemie, were used in this study: (1) sodium montmorillonite (Nanofil 757); and (2) Nanofil 919, an organoclay in which the Na⁺ ions have been substituted by stearylbenzyltrimethylammonium chloride, (CH₃)₂N⁺CH₂PhHT, where HT is 65% C₁₈, 30% C₁₆, 5% C₁₄, with a cation exchange capacity (CEC) of 0.75 mmol/g. Nanofil 757 shows a loss of ignition of 5 wt% and an interlaminar distance of 1.12 nm, and Nanofil 919 has a medium particle size of 35 μm, shows a loss of ignition of 35 wt% and an interlaminar distance of 1.91 nm. The curing agent was 4,4-methylene-bis(2,6-diethylaniline) (MDEA, Lonzacure).

The organoclay was dried for 24 h at 80 °C and afterwards mixed with the epoxy prepolymer for 30 min at room temperature using a high-shear mixing blade Dispermat® CN20 (VMA-Getzmann GmbH, Germany) at 7580 rpm with a 5-cm-diameter disk. Then, the mixture was degassed at 75 °C under vacuum for 2 hours in the case of Nanofil 919 and for 30 min in the case of Nanofil 757. Stoichiometric mixtures of epoxy-amine were prepared by dissolving the amine in the epoxy-silicate mixture for 5 minutes at 90 °C at different percentages of silicate (0, 1, 2, 5 and 7 grams of nanofil per hundred grams of resin, abbreviated as phr, on a silicate base). The *true silicate content*, that is, the content of silicate in the composites without surface modifiers, was determined from the weight of the samples before and after ignition at 1000°C for 2 h. The true silicate content was used because surface modifiers contribute to the weight of the organosilicate.

Plates were obtained by casting the mixtures into moulds consisting of two rectangular glass plaques, covered with Frekote NC-44 release mould agent spaced by a 5 mm Teflon frame and held together with clamps. The curing cycle was 4 h at

140 °C, 4h at 160 °C, and 3h at 180 °C. The cured plaques were allowed to cool slowly to room temperature, removed from the mould, and machined to produce specimens for mechanical testing.

2.2. Characterization

X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded on a Seifert 3003 TT diffractometer using Cu K α radiation (40 kV, 40 mA). The morphological features were studied on a JEOL JEM-1010 transmission electron microscope (TEM) operated at an accelerated voltage of 100 kV. The specimens for TEM were prepared by microtoming in a Reichert-Jung Ultracut Microtome at room temperature.

The thermal gravimetric curves were measured on a Setaram Setsys 92-12 thermobalance under argon flow (30 to 1000 °C, heating rate of 10 °C/min). Dynamic mechanical analysis (DMA) tests were performed on a 2980 Dynamic Mechanical Analyzer (TA Instruments) in three-point bending mode at a frequency of 1 Hz and an amplitude of 30 μ m (30–200 °C, heating rate of 2 °C/min). The samples used were rectangular strips with dimensions 50 \times 12 \times 5 mm. The storage modulus (E') and the damping factor ($\tan\delta$), as a measurement of the glass transition temperature (T_g), were recorded.

The neat resin and the nanocomposites were tested under flexure using the three-point bending test experiment according to ASTM D790-93 protocol [27]. An Instron 5582 Universal Tester equipped with a 5 kN load cell at 23 \pm 2 °C was used at a crosshead displacement rate of 2.1 mm/min. The specimen dimensions were (5 \pm 0.1) \times (10 \pm 0.2) mm cross-section and 100 \pm 5 mm in length. The length between spans was 80 mm as recommended by the protocol.

The flexural strength (σ_f), the maximum strain in the outer fibre (ϵ), and the flexural modulus (E) were calculated from the following expressions by loading the bars to failure:

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2} \left[1 + 6 \left(\frac{\delta^2}{L} \right) - 4 \left(\frac{\delta d}{L^2} \right) \right] \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{6\delta d}{L^2} \quad (2)$$

$$E = \frac{L^3 s}{4bd^3} \quad (3)$$

where P is the load at break, b and d are the width and the thickness of the specimen respectively, L is the length between supports, δ is the maximum deflection of the centre of the beam, and s is the slope of the tangent to the initial straight-line portion of the load-deflection curve. According to the ASTM protocol, Eq. (1) has been used in this paper, since the maximum outer fibre strain, ε , exceeds 5 % before fracture.

Fracture toughness was conducted following the ASTM-399 protocol using a single notched bend specimen at 23 ± 2 °C and crosshead displacement rate of 1.6 mm/min. The specimen dimensions were $(5 \pm 0.1) \times (10 \pm 0.2)$ mm in cross-section and 50 ± 5 mm in length. The length between supports was 40 mm. A minimum of five specimens were used.

The critical stress intensity factor, K_{IC} , was calculated using the following expression

$$K_{IC} = \left(\frac{P}{Bw^{1/2}} \right) f(x) \quad (4)$$

Where, w is the sample width, B is the specimen thickness and $f(x)$ is a mathematic function that depends on the crack length (a) and the sample width (w) and is defined as:

$$f(x) = 6x^2 \frac{[1.99 - x(1-x)(2.15 - 3.93x + 2.7x^2)]}{(1+2x)(1-x)^{3/2}} \quad (5)$$

with $x = a/w$.

Then, the critical strain energy release rate, G_{IC} , can be calculated by using the following expression

$$G_{IC} = \frac{(1-\nu^2)K^2IC}{E} \quad (6)$$

where ν is the Poisson coefficient taken as 0.35 [28].

Scanning electron microscopy (SEM) images were taken on a Hitachi S-4100 (acceleration voltage of 20 kV and working distances of 8–10 mm) to analyse the fracture surface of the neat epoxy and the composites.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The interlayer spacing of the clay can be determined from the position of the (001) X-ray diffraction peak. Figure 1 shows the XRD patterns for pure Nanofil 757 and a 5 phr epoxy/Nanofil 757 dispersion.

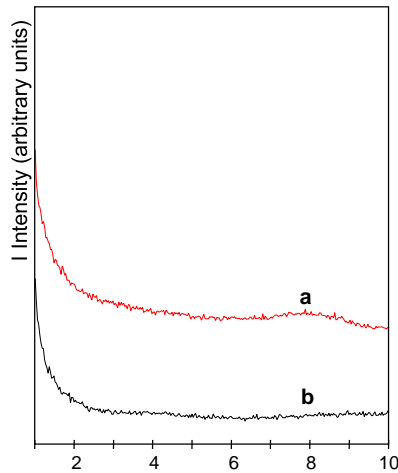


Figure 1. X-ray diffraction for: a) Nanofil757, b) 5 phr Nanofil757 epoxy.

No defined diffraction peak was observed either for Nanofil 757 or for the dispersion before and after curing in the investigated 2θ region (between 3 and 7°), indicating no regular periodicity of the silicate layers. Thus, the interlayer distance could not be determined. By contrast, the Nanofil 919 powder, showed a prominent diffraction peak at $2\theta = 4.610$, as represented in Figure 2, corresponding to an

interlayer distance of the organophilic montmorillonite of 1.915 nm. When mixed with epoxy prepolymer, the (001) peak of Nanofil 919 is shifted to lower angles ($2\theta = 2.597^\circ$), which corresponds to a higher interlayer spacing (3.40 nm), showing the ability of the epoxy chains to diffuse into the organoclay galleries [6,8,14,15,26,29]. As one could expect, the peak intensity increases with the concentration of Nanofil. An additional reflection centred at around $2\theta = 5^\circ$ ($d_{002} = 1.73$ nm) was detected. This peak corresponds to the existence of a secondary structure in the epoxy/Nanofil hybrids [26, 29].

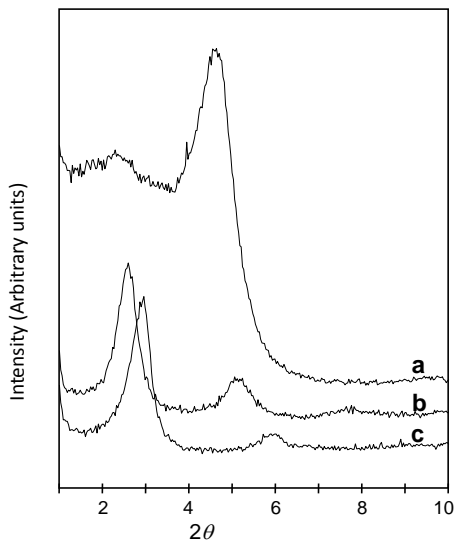


Figure 2. X-ray diffraction patterns for: (a) Nanofil 919, (b) 5 phr Nanofil919/epoxy dispersion, and (c) 5 phr Nanofil919/epoxy after full cure.

After addition of the curing agent (MDEA), and following full cure, the d_{001} spacing is slightly reduced from 3.40 nm to 3.025 nm. Some authors consider that this reduction is due to crosslinking and is indeed occurring within the organoclay domains, not only in the matrix itself [17]. The radial symmetry in the XRD pattern for all samples suggests that there is no preferential orientation of clay platelets within the sample.

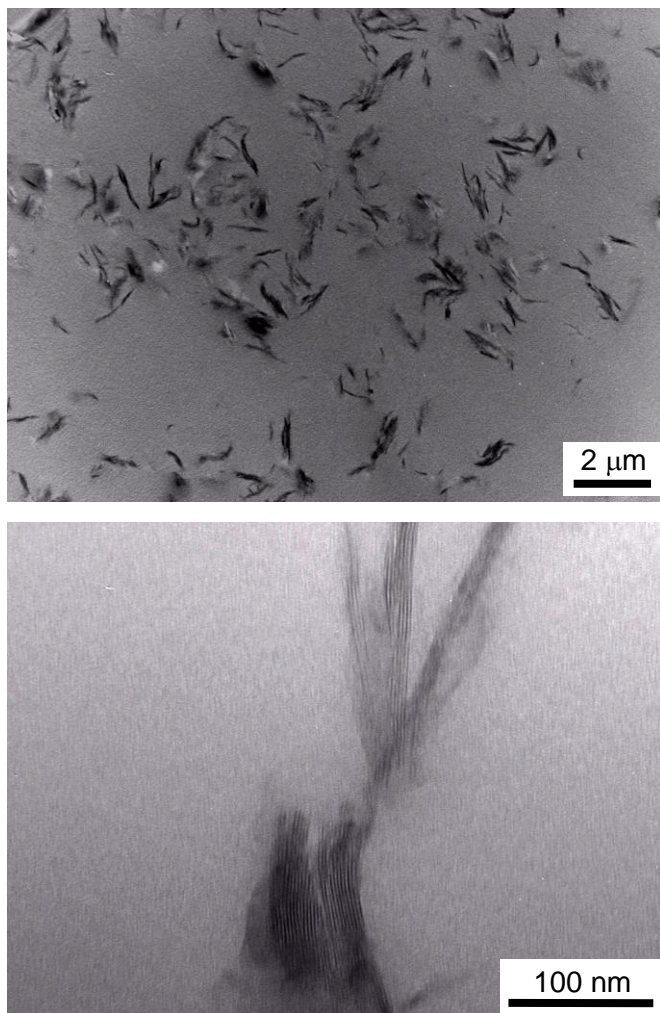


Figure 3. a) Low-magnification TEM micrograph of 7 phr Nanofil 919/epoxy composite. b) High-magnification TEM micrograph of 7 phr Nanofil 919/epoxy composite

Transmission electron microscopy (TEM) was used to evaluate the degree of intercalation and the amount of aggregation of organoclay clusters. Figure 3(a) is a low-magnification micrograph of a sample with an organoclay loading of 7 phr, which shows a representative region of the dispersed clay nanoplatelets in the amine cured epoxy matrix.

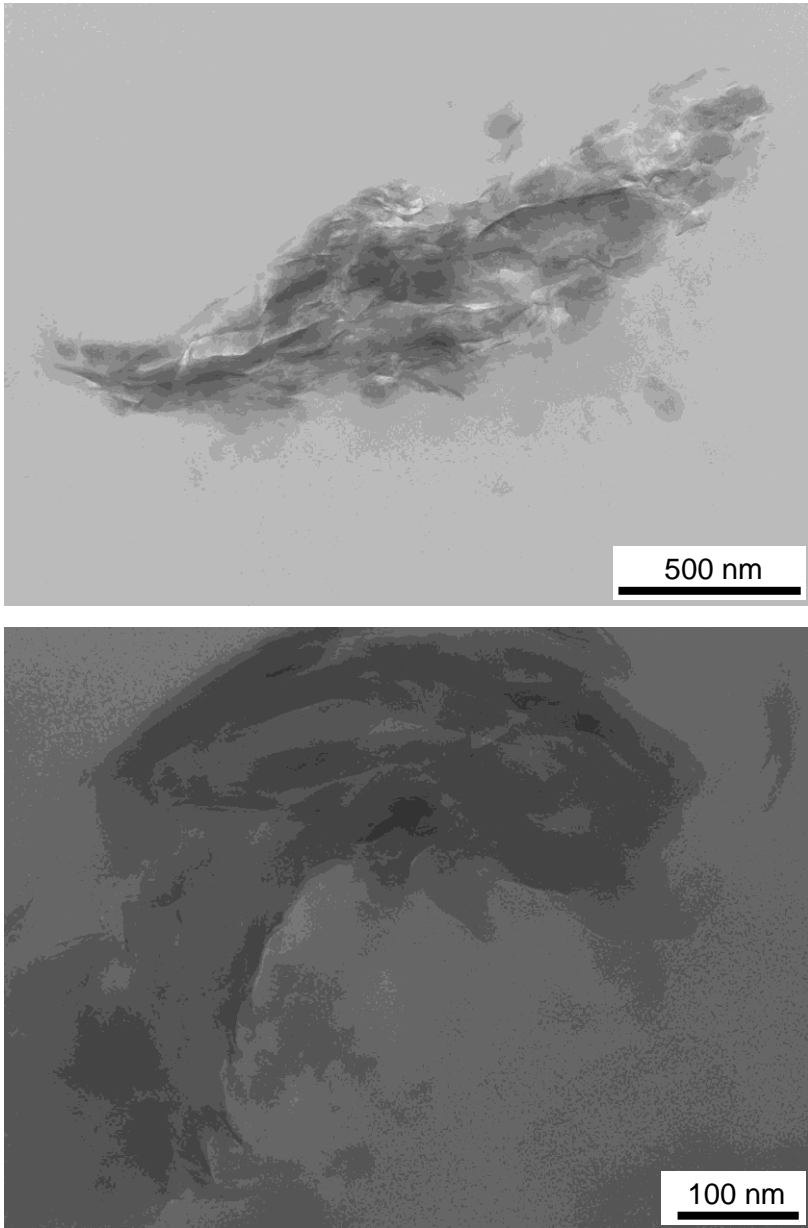


Figure 3. c) y d) TEM micrograph of 5 phr Nanofil 757 epoxy composite.

The specimen contains both clusters of clay and intercalated clay nanoplatelets. In general, the dispersion of Nanofil 919 was uniform. At higher magnification (Figure 3(b)), it can be seen that the clay platelets retain much of their face-to-face alignment, but cluster together in large domains. The observed morphology may be considered intercalated and agglomerated organoclay sheets [8, 10, 14].

However, for the sodium montmorillonite modified resin large clay agglomerates can be distinguished, which can be explained from the hydrophilic nature of the clay. Figure 3(c) and 3(d) shows the TEM micrograph of 5 phr Nanofil 757 epoxy composite.

Dynamic mechanical analysis (DMA) was applied from 30 to 190 °C to investigate the influence of Nanofil on the storage modulus, E' , and on the α -transition ($\tan\delta$). The value of $\tan\delta$ is very sensitive to the structural transformation of the materials.

The maximum of $\tan\delta$ peak is related to the α -relaxation and gives a quantitative measure of the glass transition temperature, T_g . Figure 4(A) plots DMA data for the neat epoxy, for a Nanofil 757 modified cured resin at 5 phr (unmodified clay system, referred to as E5N757), and for a Nanofil 919 modified cured resin at 5 phr (organically modified clay system, referred to as E5N919). Not significant differences were found on the storage modulus and $\tan\delta$ peak between the neat matrix and the one modified with Nanofil 757. However, when Nanofil 919 is used as filler, a noticeable increase in the storage modulus and a reduced height in the $\tan\delta$ peak are observed, parallel to shifts to lower value respect to the neat epoxy resin.

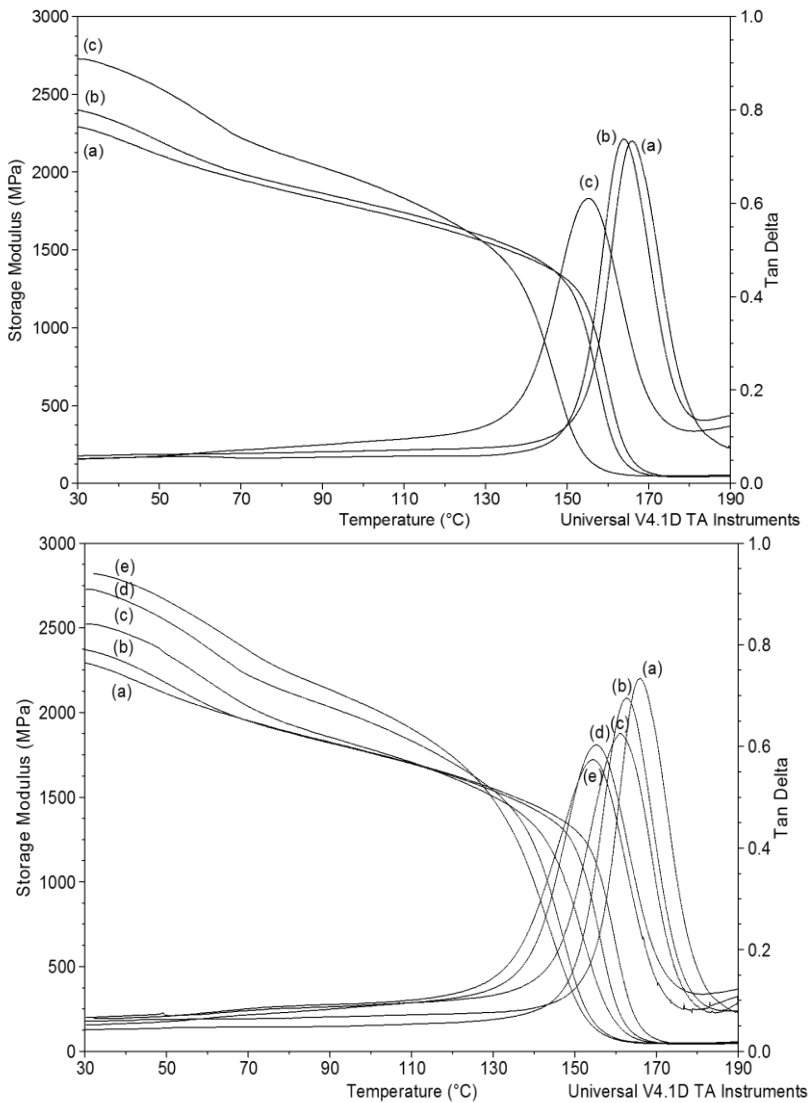


Figure 4. A) DMA curves for: (a) neat epoxy resin, (b) E5N757, (c) E5N919. B) DMA curves for: (a) neat epoxy resin, (b) E1N919, (c) E2N919, (d) E5N919, (e) E7N919.

Figure 4(B) shows the storage modulus and the $\tan\delta$ variation with temperature as a function of Nanofil 919 organoclay content. Storage modulus of these

nanocomposites increases with the addition of organoclay. At 30 °C, the 1, 2, 5 and 7 phr epoxy/Nanofil 919 composites show about 3.4, 10, 19, and 23% higher storage modulus than the pure epoxy matrix, similar to other systems [14, 20, 21, 30, 31]. When clay is thoroughly dispersed in the epoxy networks, the rigid organoclay nanolayers directly enhance the stiffness of these epoxy nanocomposites. As the temperature increases, all the composites showed a gradual drop in the storage modulus, followed by a sudden drop at the glass transition temperature, the lowest corresponding to the highest Nanofil 919 content. The drop in modulus is related to the material transition from a glassy to a rubbery state.

The value of T_g decreases steadily with increase in the true silicate content (expressed as phr). The reduction in T_g was found to be in the order of 12 °C at a organoclay content of 7 phr. The investigations on glass transition temperatures of epoxy-based clay composites have revealed different tendencies. Whilst increased T_g were reported in some systems [14, 18, 20, 30-34], others have found a constant or decreased T_g [7,12,18-21][35][36]. For example, Zilg et al. [12, 37] have found that effectively intercalated epoxy systems decrease the values of the T_g of the cured system. This decrease cannot be attributed to an adsorbed layer effect, as this usually increases the glass transition temperature because the chains are tied down by the surface of the silicate. The system is rather complex, with a range of chemistries possible, and it is much more difficult to identify reasons. The clay may change the chemistry of the reaction and indeed the organo-ions themselves may catalyze homopolymerization. In addition, unreacted resin plastization and a general lower crosslink density are reasons for a decreasing in the T_g . Other important factors that can affect the T_g are the degree of particle dispersion and the curing conditions. The degree of particle dispersion includes size, homogeneity, orientation and spacing between particles, whereas curing conditions include the curing speed and the degree of cross-linking. The decrease of the T_g may arise from

a combination of these factors. Further studies are required to explain the exact mechanism of how the addition of clay affects the T_g of the resin.

According to Kornmann et al. [38] pure epoxy and conventional composite $\tan\delta$ curves agree. However, for the intercalated nanocomposite the glass transition temperature shifts and the intensity of the $\tan\delta$ peak is greatly reduced. This indicates clearly that the intercalation of the polymer molecules between the clay layers greatly reduces their molecular mobility. The shift in T_g may possibly be attributed to the presence of the alkylammonium ions, because the untreated clay in the conventional composite did not influence the peak. Another possible explanation for this shift would be a change of stoichiometry caused by the diffusion of the curing agent between the clay layers, causing a lack of curing agent outside the layers. Nevertheless, nanocomposites synthesised with an excess of curing agent still show the same shift in T_g . The peak decreases as the content of Nanofil increases, suggesting that an increase of clay content reduces the overall mobility of the polymer. This fact could also be related to a decrease in the amount of polymer as loading of the filler increases.

Moreover, the unfilled systems are generally less broad than the organoclay containing epoxy resins. Although the results show some scattering, traces follow a general trend of increasing width of the $\tan\delta$ peak with increasing clay concentration. The broadening of the α -relaxation might be related to restrained chain mobility that usually occurs in compatible blends, making the chain mobility more difficult and covering, therefore, a wider temperature range. It can be assumed that molecules located close to or even tethered to the silicate show a different mobility than those molecules fully embedded in an epoxy environment, and that the concentration of epoxy molecules associated with the clay layers is actually quite high.

Flexural tests under three-point bending were performed to evaluate the bulk stiffness and strength of the epoxy resin and its nanocomposites. The stress-strain curves from the flexural tests for the cured epoxy and the nanocomposites

with different clay loadings are shown in Figure 5. An amount of 5 phr of unmodified clay, Nanofil 757, shows a flexural modulus of 2.34 GPa, very similar to the neat epoxy resin (2.30 GPa). The flexural strength is similar to the neat resin and the percentage of deformation decrease a little. Nanofil 919 behaviour is very different to Nanofil 757: both the flexural strength and the percentage of deformation decrease significantly.

The effect of the organoclay content can be evaluated in Figure 5(b). As the clay content increases, the strain to failure decreases and the flexural strength of the epoxy nanocomposites decreases slightly too. The addition of organoclay turns the nanocomposites more brittle and show little plastic behavior in the stress-strain curve. During the preparation of the nanocomposites, as the organoclay content increases, the viscosity of the mixture was very high due to the dramatically interfacial area, and interfacial interaction between the clay and the epoxy resin. This high viscosity would inevitable introduce heterogeneity in the resulting samples and this flaw acts as stress concentrator, lowering significantly the flexural strength. Kornmann et al. [7] attribute the decrease in flexural strength to the presence of a few microaggregates in the nanocomposite due to the particles tended to stick to one another, because of the large size of intercalated ions, during powder preparation; this resulted in plates because the particles were not exfoliated.

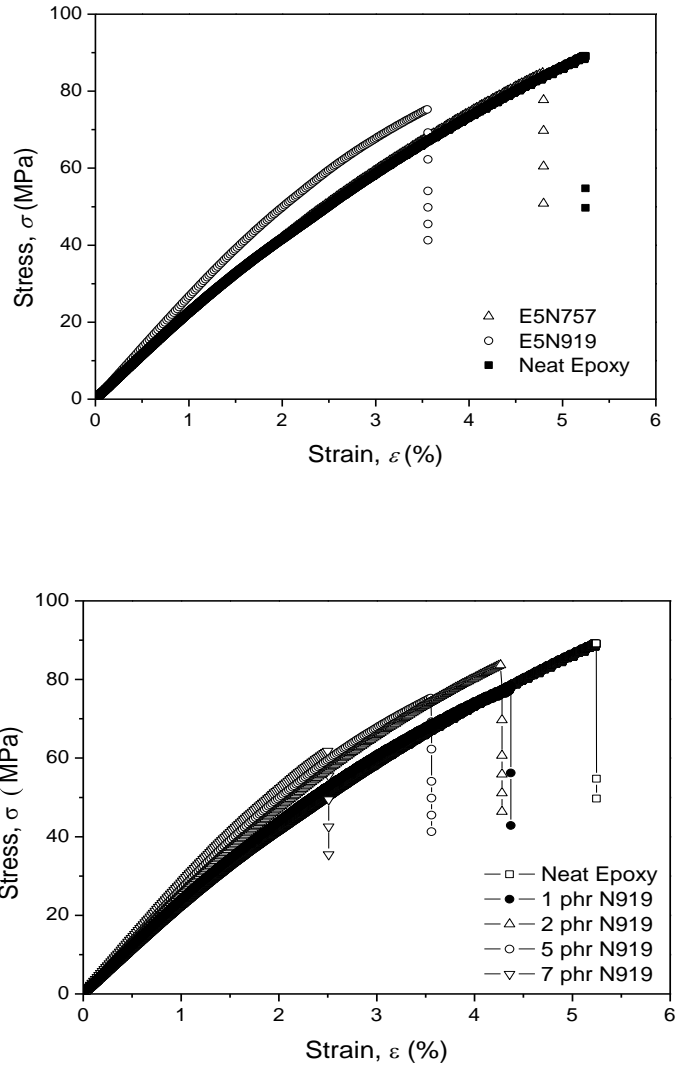


Figure 5. A) Stress-strain behaviour of composites. B) Stress-strain behaviour of clay nanocomposites with different amount of Nanofil 919.

This response is characteristic of materials reinforced with stiff filler materials and is particularly noticeable for the intercalated morphology [17, 23]. The average properties obtained from flexural tests are listed in Table 1.

Table 1. Flexural strength (σ_f), deformation at break (ε) and flexural modulus (E) for the neat epoxy and the Nanofil nanocomposites.

system	σ_f (MPa)	ε (%)	E (GPa)
Neat Epoxy	104.4±7.9	6.42±0.95	2.297±0.013
1 phr N919	78.9±1.4	4.69±0.29	2.355±0.017
2 phr N919	79.4±1.9	4.14±0.12	2.515±0.027
5 phr N919	79.3±2.7	3.83±0.20	2.680±0.010
7 phr N919	59.5±1.1	2.38±0.11	2.790±0.016
5 phr N757	91.1±2.9	6.9±0.54	2.344±0.016

Young's modulus of epoxy nanocomposites increases with the clay loading. An organoclay loading of 7 phr increases the modulus from 2.30 to 2.80 GPa, which is comparable with DMA data. This increase can be attributed to the good dispersion of nanosize clay particles, which restricts the mobility of polymer chains under loading, as well as to the good interfacial adhesion between the particles and the epoxy matrix [39]. The orientation of clay platelets and polymer chains with respect to the loading direction can also contribute to the reinforcement effects. On the other hand, the decreasing rate of the elastic modulus improvement with higher clay content can be attributed to the presence of unexfoliated microaggregates [21].

Table 2 presents the evolution of K_{IC} and G_{IC} with the organoclay content. All the nanocomposites performed better than the neat epoxy, showing a significant toughening effect.

Table 2. Fracture toughness, K_{IC} and Fracture Energy, G_{IC} for the neat resin and nanofil nanocomposites.

Material	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	G_{IC} (J.m ⁻²)
Neat Epoxy	0.72±0.06	270±24
1 phr N919	0.84±0.02	313±14
2 phr N919	0.95±0.05	353±17
5 phr N919	1.28±0.04	414±12
7 phr N919	1.35±0.05	534±15
5 phr N757	0.96±0.07	360±26

The fracture surfaces of neat epoxy and the nanocomposites were comparatively examined using SEM. The corresponding micrographs are presented in Figure 6.

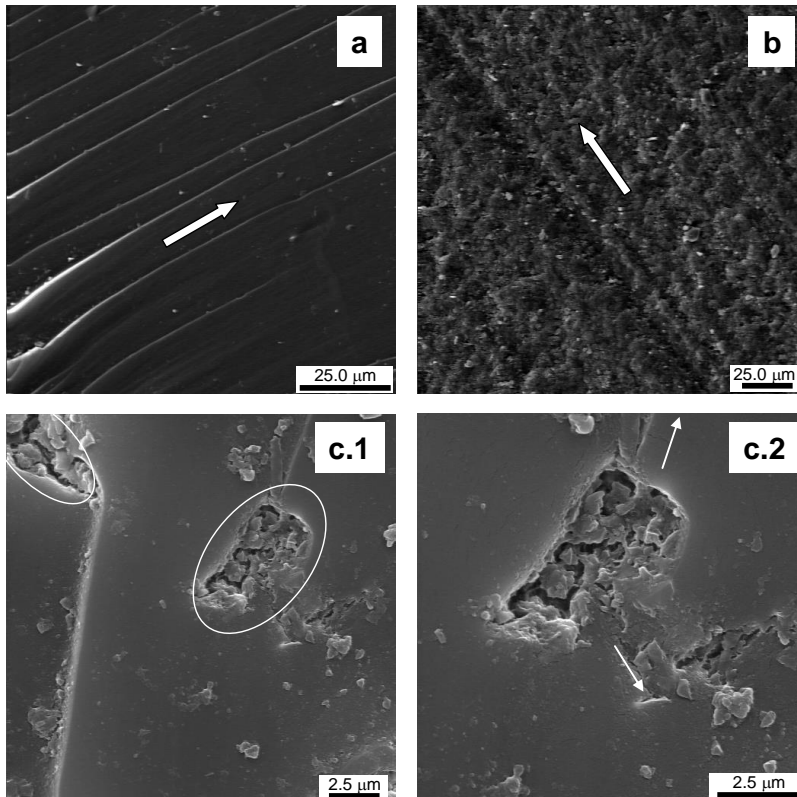


Figure 6. Fracture morphologies within the crack initiation region observed by SEM: (a) neat epoxy, (b) E7N919, (c) E2N919

Here, only the morphology of the crack initiation zone is shown. It can be seen that neat epoxy resin exhibits a relatively smooth fracture surface with cracks in different planes, but almost parallel to the crack-propagation direction indicated by the arrow in Figure 6a.

The fractograph is typical for brittle polymers, revealing that the resistance to crack propagation is very low. Generally, a much rougher fracture surface is seen upon adding clay into epoxy matrix (Figure 6b). The increased surface roughness implies that the path of the crack tip is distorted because of the clay platelets, making crack propagation more difficult. Even though the clay layers have a thickness of the order of 1 nm, it has been shown above that many of these systems remain in tactoids (i. e., packets of intercalated clay layers) [18,40]. Figure 6c shows that many clay aggregates, indicated by circles, are observed on the fracture surface. In this figure it can be observed that the presence of the clay particles or aggregates may cause perturbations along the crack front, thus altering the path of the propagating crack from the straight unperturbed growth seen in the neat resin (Figure 6a). Consequently, the cracks are deflected by the clay particles into the rougher regions, surrounding them. Thus, the crack deflection observed is responsible for the increase of fracture toughness by incorporating clay into the epoxy matrix.

Figure 7 shows thermal stability of epoxy nanocomposites with Nanofil 919. The nanocomposites' weight loss due to decomposition products is plotted as a function of the temperature.

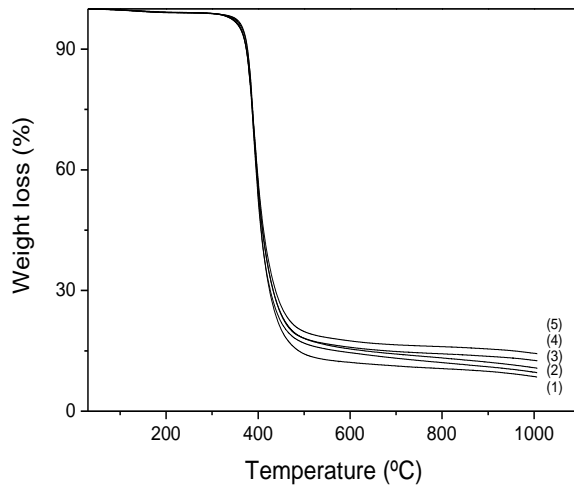
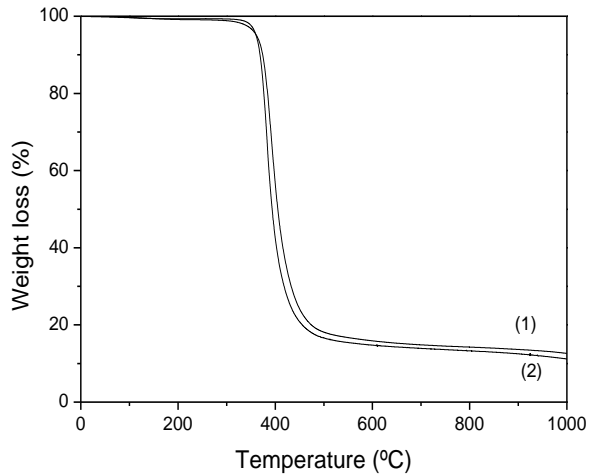


Figure 7. Thermogravimetric curve of: Fig 7a: (1) E5N757; (2) E5N919 Fig 7b (1) Neat epoxy, (2) E1N919, (3) E2N919, (4) E5N919, (5) E7N919.

The results indicate that filled nanocomposites present similar thermal stability to 400 °C. In the range 400–1000 °C, filled nanocomposites have better thermal

stability than pristine epoxy resin, probably because epoxy molecules have restricted the thermal motion by the organoclay nanolayers; organoclay sheets retard decomposition of the polymer matrix. Similar results have been reported for epoxy and cyanate nanocomposites [2].

4. CONCLUSIONS

Controlled formation of nanoscale silicate layers represents a very attractive route leading to epoxy resins with diversified property spectrum. The properties of a modify amino-epoxy cured resin with small amounts of layered silicate have been determined: i) as a function of organophilic modification of the silicate at constant loading, and ii) as a function of the loading of the organophilic silicate (Nanofil 919). Modification of the silicate results on an improved nanocomposite. The interlayer clay distance increases upon mixing with epoxy resin leading to an intercalated and agglomerated organoclay sheets structure. Mechanical properties increase with increasing organoclay loading, in contrast with thermal stability. Control of supramolecular assemblies represents the key to improved performance. Future developments are aimed at improving dispersions in order to increase the inorganic content and to produce better molecular interactions.

Acknowledgements

The Spanish Ministry of Education and Science is acknowledges for financial support under contract MAT2006-03997 and for a research fellowship to L. Solar.

REFERENCES

- [1] K. Dusek and W. Prins, Structure and elasticity of non-crystalline polymer networks, *Advance in Polymer Science* **6**, 1-9 (1969).
- [2] J.-P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu and R. J. J. Williams (Eds.), *Thermosetting Polymers*, Marcel Dekker, New York, 2002.
- [3] P. F. Bruins (Ed.), *Epoxy Resins Technology*, Interscience, New York 1968.
- [4] H. Lee and K. Neville (Eds.), *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill, New York, 1968.
- [5] C. A. May (Ed.), *Epoxy Resins Chemistry and Technology*, Marcel Dekker, New York, 1998.
- [6] L. Le Pluart, J. Duchet, H. Sautereau, P. Halley and J. F. Gerard, Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors, *Appl. Clay Sci.* **25**, 207-219 (2004).
- [7] X. Kornmann, R. Thomann, R. Mülhaupt, J. Finter and L. Berglund, Synthesis of amine-cured, epoxy-layered silicate nanocomposites: The influence of the silicate surface modification on the properties, *J. Appl. Polym. Sci.* **86**, 2643-2652 (2002).
- [8] H. Koerner, D. Misra, A. Tan, L. Drummy, P. Mirau and R. Vaia, Montmorillonite-thermoset nanocomposites via cryo-compounding, *Polymer* **47**, 3426-3435 (2006).
- [9] T. J. Pinnavaia and G. W. Bell (Eds.), *Polymer-clay nanocomposites*, Wiley, New York, 2000.
- [10] G. Camino, G. Tartaglione, A. Frache, C. Manfredi and G. Costa, Thermal and combustion behaviour of layered silicate-epoxy nanocomposites, *Polym. Degrad. Stabil.* **90**, 354-362 (2005).
- [11] R. Krishnamoorti, R. A. Vaia and E. P. Giannelis, Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites, *Chem. Mater.* **8**, 1728-1734 (1996).
- [12] C. Zilg, R. Mülhaupt and J. Finter, Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride-cured epoxy resins and layered silicates, *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 661-670 (1999).

- [13] I. Hackman and L. Hollaway, Epoxy-layered silicate nanocomposites in civil engineering, *Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf.* **37**, 1161-1170 (2006).
- [14] P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, Synthesis and Characterization of Layered Silicate-Epoxy Nanocomposites, *Chem. Mater.* **6**, 1719-1725 (1994).
- [15] D. F. Wu, C. X. Zhou, Z. Hong, D. L. Mao and Z. Bian, Study on rheological behaviour of poly(butylene terephthalate)/montmorillonite nanocomposites, *Eur. Polym. J.* **41**, 2199-2207 (2005).
- [16] I. K. Yang and C. C. Hu, Preparation and rheological characterization of poly(n-butyl methacrylate)/montmorillonite composites, *Eur. Polym. J.* **42**, 402-409 (2006).
- [17] A. S. Zerda and A. J. Lesser, Intercalated clay nanocomposites: Morphology, mechanics, and fracture behavior, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **39**, 1137-1146 (2001).
- [18] W. P. Liu, S. V. Hoa and M. Pugh, Organoclay-modified high performance epoxy nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* **65**, 307-316 (2005).
- [19] O. Becker, R. Varley and G. Simon, Morphology, thermal relaxations and mechanical properties of layered silicate nanocomposites based upon high-functionality epoxy resins, *Polymer* **43**, 4365-4373 (2002).
- [20] D. Ratna, O. Becker, R. Krishnamurthy, G. P. Simon and R. J. Varley, Nanocomposites based on a combination of epoxy resin, hyperbranched epoxy and a layered silicate, *Polymer* **44**, 7449-7457 (2003).
- [21] X. H. Liu and Q. J. Wu, PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation, *Polymer* **42**, 10013-10019 (2001).
- [22] I. Mondragón, L. Solar, A. Nohales, C. I. Vallo and C. M. Gómez, Properties and structure of cyanate ester/polysulfone/organoclay nanocomposites, *Polymer* **47**, 3401-3409 (2006).
- [23] H. Miyagawa, K. H. Foo, I. M. Daniel and L. T. Drzal, Mechanical properties and failure surface morphology of amine-cured epoxy/clay nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* **96**, 281-287 (2005).

- [24] K. Bagdi, P. Müller and B. Pukanszky, Thermoplastic starch/layered silicate composites: structure, interaction, properties, *Compos. Interfaces* **13**, 1-17 (2006).
- [25] L. Q. Liu and H. D. Wagner, A comparison of the mechanical strength and stiffness of MWNT-PMMA and MWNT-epoxy nanocomposites, *Compos. Interfaces* **14**, 285-297 (2007).
- [26] S. S. Ray and M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.* **28**, 1539-1641 (2003).
- [27] ASTM Specification D790-93. Flexure properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. Annual Book of ASTM Standards.
- [28] J. Spanoudakis and R. J. Young, Crack-Propagation in a Glass Particle-Filled Epoxy-Resin - 1. Effect of Particle-Volume Fraction and Size, *J. Mater. Sci.* **19**, 473-486 (1984).
- [29] S. R. Raghavan and S. A. Khan, Shear-Induced Microstructural Changes in Flocculated Suspensions of Fumed Silica, *J. Rheol.* **39**, 1311-1325 (1995).
- [30] H. B. Hsueh and C. Y. Chen, Preparation and properties of LDHs/epoxy nanocomposites, *Polymer* **44**, 5275-5283 (2003).
- [31] A. Yasmin and I. M. Daniel, Mechanical and thermal properties of graphite platelet/epoxy composites, *Polymer* **45**, 8211-8219 (2004).
- [32] J. M. Brown, D. Curliss and R. A. Vaia, Thermoset-layered silicate nanocomposites. Quaternary ammonium montmorillonite with primary diamine cured epoxies, *Chem. Mater.* **12**, 3376-3384 (2000).
- [33] D. C. Lee and L. W. Jang, Characterization of epoxy-clay hybrid composite prepared by emulsion polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.* **68**, 1997-2005 (1998).
- [34] P. Kelly, A. Akelah, S. Qutubuddin and A. Moet, Reduction of Residual-Stress in Montmorillonite Epoxy Compounds, *J. Mater. Sci.* **29**, 2274-2280 (1994).
- [35] J. Massam, T. J. Pinnavaia, Clay nanolayer reinforcement of a glassy epoxy polymer, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **520**, 223-232 (1998)

- [36] P. Bajaj, N. K. Jha and R. A. Kumar, Effect of Mica on the Curing Behavior of an Amine-Cured Epoxy System - Differential Scanning Calorimetric Studies, *J. Appl. Polym. Sci.* **40**, 203-212 (1990).
- [37] C. Zilg, R. Thomann, J. Finter and R. Mülhaupt, The influence of silicate modification and compatibilizers on mechanical properties and morphology of anhydride-cured epoxy nanocomposites, *Macromol. Mater. Eng.* **280**, 41-46 (2000).
- [38] X. Kornmann, H. Lindberg, L. A. Berglund, Stiffness improvements and molecular mobility in epoxy-clay nanocomposites, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 628, CC11.8 (2000)
- [39] C. L. Wu, M. Q. Zhang, M. Z. Rong and K. Friedrich, Tensile performance improvement of low nanoparticles filled-polypropylene composites, *Compos. Sci. Technol.* **62**, 1327-1340 (2002).
- [40] J. Lee and A. F. Yee, Fracture of glass bead/epoxy composites: on micro-mechanical deformations, *Polymer* **41**, 8363-8373 (2000).

Capítulo 4

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Se sintetizaron moléculas base anilina rígidas de diferente longitud de cadena y sus correspondientes sales de amonio para modificar Montmorillonita. Los resultados de TGA muestran que entre un 8-15% moles de moléculas rígidas se incorporan entre las láminas de la arcilla. Un estudio comparativo de rayos X sobre los compuestos indica que las macromoléculas rígidas se orientan paralelamente a las láminas de arcilla. Debido a ello, no es posible abrir la estructura de la arcilla con esta modificación. Estudios futuros se dirigirán a la incorporación de sales de amonio cuaternarias con cuatro sustituyentes rígidos.

Estudios de difracción de rayos X han revelado que cuando se mezcla con prepolímero epoxi, la reflexión (001) del Nanofil 919 se mueve a bajos ángulos, indicando la habilidad del prepolímero epoxi de intercalarse en las intergalerías de la arcilla.

Las cadenas de epoxi se difunden dentro de las galerías de la arcilla y el espacio interlaminar crece. La intensidad del pico aumenta con la concentración de Nanofil. Después de dos meses no se encuentran diferencias en la difracción de los picos, indicando que la arcilla no sedimenta y las dispersiones son estables con el tiempo.

El comportamiento reológico de las dispersiones de prepolímero epoxi/montmorillonita organofílica bajo barridos oscilatorios de esfuerzo a diferentes temperaturas y con distintas concentraciones mostró un aumento en los módulos G' y G'' con el aumento de la concentración.

El efecto de la temperatura en las propiedades reológicas de las dispersiones genera una transición de comportamiento de líquido ($G'' > G'$ a bajas temperaturas) a comportamiento de sólido ($G' > G''$ a temperaturas cerca de la transición)

Más allá de esta transición, la dependencia con la temperatura del módulo elástico es característica de sistemas de percolación con elasticidad entrópica. La aplicación del modelo de Shih, junto con todos los resultados reológicos, apunta hacia la

formación de una estructura de percolación interconectada por tactoides debido probablemente a interacciones hidrofóbicas entre ellos.

La reacción de curado de prepolímero epoxi con nanoarcillas se monitorizó *in situ*. Los resultados dieléctricos se generaron utilizando una celda experimental en nuestro laboratorio para tener monitorización a tiempo real de la reacción de curado.

Se estudió mediante espectroscopia dieléctrica la vitrificación de las mezclas y las evoluciones de sus relajaciones principales con el tiempo y la frecuencia. El efecto de las condiciones de curado, así como la temperatura y la cantidad de modificador, sobre la reacción de curado son también reflejadas en esta relajación. La evolución del pico hacia bajas frecuencias revela el avance de la reacción. Los resultados de conductividad extraídos a partir de ϵ'' muestra que la arcilla conlleva un aumento en la conductividad, ocultando el componente dipolar y aumentando la frecuencia de pico bien definido correspondiente a la relajación principal.

Los tiempos de gelificación y vitrificación se obtuvieron por medidas reológicas, encontrando buena correlación con los tiempos de vitrificación obtenidos con dieléctricos. Ambas técnicas muestran un efecto catalítico de la arcilla, acelerando la reacción de curado, debido probablemente a las fuerzas de atracción entre la arcilla y la red de prepolímero.

La capacidad de intercambio catiónico de las láminas de silicato posiblemente influyen la polimerización de la resina epoxi entre las láminas de silicato inducidos por los iones amonio.

La formación controlada de nanosilicato laminar representa una ruta muy atractiva que conduce a resinas de epoxi con el espectro de propiedad diversificado. Las propiedades de una resina epoxi curada con pequeñas cantidades de silicatos laminares han sido determinadas:

CONCLUSIONES

- i) En función de la modificación organofílica manteniendo constante la concentración en la matriz epoxi.
- ii) En función de la carga de organosilicato (Nanaofil 919) adicionada a la matriz.

La modificación del silicato laminar resulta en una mejora del nanocompuesto final. La distancia interlaminar aumenta cuando se mezcla con la resina epoxi llevando a una estructura de organoarcilla intercalada. Las propiedades mecánicas aumentan con la concentración de organoarcilla, a diferencia de la estabilidad térmica que disminuye.

El control supramolecular de los ensamblajes formados representa la llave para la mejora de comportamiento.

Investigaciones futuras se dirigirán a mejorar el grado de dispersión, aumentar la concentración de silicato y generar mejores interacciones moleculares.

