

## EFFECTO DE LA ADICION DE MONTMORILLONITA Y LA TRAYECTORIA DE CURADO SOBRE LA EXTENSION DE LA REACCION Y LA MORFOLOGIA DE MEZCLAS DE UN TERMOFIJO EPOXICO-POLISULFONA

K. Cota-Alvarez, J. A. Martínez-Sánchez, M. Martínez-García, A. González-Alvarez y M. Arellano\*.

*\*Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara.*

*Blvd. Gral. Marcelino García Barragán # 1451 C.P. 44430. Guadalajara, Jalisco, México.*

*Tel. (33) 3650-3401. Fax. (33) 3650-3401. email: marellan@cencar.udg.mx*

**Abstract**– En el presente trabajo se investigó el efecto de la adición de Montmorillonita (MMT) así como la trayectoria de curado sobre la extensión de la reacción de polimerización, la temperatura de transición vítrea del sistema termofijo y la morfología de las mezclas de un termofijo epóxico-polisulfona (PSF). El sistema termofijo epóxico utilizado esta constituido por Diglicidil Eter de Bisfenol A (DGEBA) y Diamino Difenil Sulfona (DDS). Se prepararon muestras de 5, 10 y 15 partes por cien de resina (phr) de PSF y una relación de grupos epóxicos a hidrógenos amino unitaria. Las concentraciones de MMT utilizadas fueron 0, 1, 2.5 y 5 phr. Las trayectorias de curado utilizadas fueron: isotérmica (200° C por 90 minutos), en escalón (180° C por 60 minutos y 200° C por 30 minutos) y en rampa (120° C por 10 minutos y calentamiento lineal hasta 200° C y se mantiene esta temperatura por 60 minutos). La determinación del grado de conversión de grupos epóxicos después del curado y la temperatura de transición vítrea se llevó a cabo mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y el análisis morfológico se realizó mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

### Introducción

Actualmente, las propiedades de las resinas epóxicas con alto grado de entrecruzamiento (facilidad para ser moldeadas, módulo elevado, transparencia óptica, resistencia a los solventes y al calor) pueden ser aprovechadas en un número cada vez mayor de aplicaciones, gracias a los avances en las investigaciones que buscan reducir considerablemente las desventajas inherentes a este material, alta fragilidad y baja tenacidad<sup>1</sup>. Para lograrlo se han utilizado dos enfoques: en primer lugar, la incorporación de termoplásticos<sup>2</sup> y por otro lado la adición de arcillas como agentes reforzantes<sup>3</sup>.

El primer enfoque (mezclas termofijo – termoplástico) consiste en mezclar un termoplástico de temperatura de transición vítrea alta junto con los precursores de la matriz epóxica, siendo el primero soluble en dichos precursores a fin de contar con una mezcla inicial homogénea, para que después ocurra una separación de fases durante el curado. A este proceso se le conoce como separación de fases inducida por reacción química. La morfología resultante puede ser manipulada desde la formulación y la selección de los componentes para lograr un aumento en la tenacidad del material resultante<sup>2</sup>.

El segundo enfoque implica la adición principalmente de montmorillonita. Esta arcilla consiste en agregados de laminillas que vistas bajo el microscopio parecen pilas de hojuelas de maíz. Los espacios entre dichas laminillas (galerías) contienen cationes tales como Na<sup>+</sup> o K<sup>+</sup>, mismos que pueden ser reemplazados por iones alquil amonio a fin de disminuir la energía superficial responsable del ambiente hidrofóbico inicialmente existente, permitiendo la difusión de la resina dentro de las galerías al inicio y durante la reacción, lo cual provoca que las laminillas de los agregados se separen de forma parcial (intercalación) o total (exfoliación)<sup>3</sup>.

Se ha reportado que la presencia de iones alquil amonio facilita la apertura del anillo epóxico, promoviendo la homopolimerización del monómero epóxico, la disminución de la densidad de entrecruzamiento y modificando la cinética de la reacción<sup>4</sup>. Este efecto catalítico puede cambiar la extensión de reacción a la cual se presenta el gelado o la vitrificación del sistema termofijo. Lo anterior es posible que afecte la morfología final de la mezcla termofijo – termoplástico pues esta última depende tanto de la relación entre la velocidad de separación de fases como de la velocidad de polimerización.

El objetivo general de este trabajo es utilizar ambos enfoques simultáneamente mediante la adición de arcilla a una mezcla termofijo-termoplástico, y de manera particular investigar el efecto que tiene la concentración de montmorillonita y la trayectoria de curado sobre la temperatura de transición vítrea, la extensión de reacción y la morfología de las mezclas de un sistema termofijo epóxico / polisulfona / montmorillonita.

### Sección Experimental

El sistema epóxico esta formado por diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) y 4-4-diaminodifenilsulfona (DDS). La relación de grupos epóxicos a hidrógenos amino ( $r$ ) se mantuvo igual a uno. Como modificadores se utilizaron polisulfona (PSF) de peso molecular promedio en número de 26,000 g/mol y Montmorillonita (MMT). Esta arcilla comercial está funcionalizada con iones octadecil amonio con el fin de tener una mayor afinidad con la resina epóxica. Se prepararon muestras de 5, 10 y 15 partes por cien de resina (phr) de PSF y concentraciones de MMT de 0, 1, 2.5 y 5 phr. Las trayectorias de curado empleadas fueron: isotérmica (200° C por 90 minutos), en escalón (180° C por 60 minutos y 200° C por 30 minutos) y en rampa (120° C por 10 minutos y aplicando calentamiento lineal hasta 200° C, manteniendo esta temperatura por 60 minutos).

La determinación de la extensión de la reacción de curado y la temperatura de transición vítrea se llevó a cabo utilizando un Calorímetro Diferencial de Barrido DSC-7 Perkin-Elmer. Cada muestra fue sometida a dos calentamientos empleando el mismo intervalo de temperaturas (50 – 330 °C). El primer calentamiento tiene como propósito determinar si reacciona la totalidad de los grupos epóxicos. Para el estudio de la morfología se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-5400 LV empleando un voltaje de aceleración de 20 kV. La superficie de fractura generada en cada muestra se trató previamente con diclorometano para disolver las partículas de termoplástico presentes y posteriormente se le aplicó un recubrimiento de oro.

### Resultados y Discusión

No obstante que en este trabajo se utilizaron diferentes concentraciones de los modificadores, por limitaciones de espacio solo se presentan algunos de los resultados más significativos. En primer término, se presentan los resultados obtenidos por DSC. Para los sistemas sin MMT curados en escalón, se encontró en el primer calentamiento la presencia de un pico exotérmico, lo que significa que cierta fracción de grupos epóxicos no reaccionaron durante el curado (Tabla 1). Por otro lado, para sistemas que contienen MMT se encontró que todos los grupos epóxicos reaccionan (calor residual  $-H_r$  despreciable). Este comportamiento se debe al efecto catalítico atribuido a los iones alquil amonio. El segundo barrido de las muestras se realizó para observar si la  $T_g$  aumentó por reacciones de entrecruzamiento durante el primer calentamiento. A este respecto, sólo se registraron incrementos en  $T_g$  en los sistemas sin MMT. Comparando las temperaturas de transición vítrea determinadas con el segundo calentamiento, se puede observar que la  $T_g$  disminuye con el aumento

en la concentración de MMT, confirmándose que el tratamiento de la arcilla promueve la homopolimerización del DGEBA disminuyendo la densidad de entrecruzamiento del termofijo epóxico. Finalmente, al analizar las muestras curadas mediante trayectorias de calentamiento diferentes a la escalonada no se detectó calor residual y los valores de  $T_g$  medidos en los dos calentamientos son similares dentro del error experimental (Tabla 2).

Tabla 1. Temperatura de transición vítrea y calor exotérmico residual de muestras para al sistema DGEBA/DDS/PSF/MMT curadas mediante una trayectoria escalonada.

phr PSF	0 phr MMT			1 phr MMT			2.5 phr MMT			5 phr MMT		
	1er barrido		2do barrido	1er barrido		2do barrido	1er barrido		2do barrido	1er barrido		2do barrido
	Tg (°C)	? Hr (J/g)	Tg (°C)	Tg (°C)	? Hr (J/g)	Tg (°C)	Tg (°C)	? Hr (J/g)	Tg (°C)	Tg (°C)	? Hr (J/g)	Tg (°C)
5	167	8.2	205	198	--	198	182	--	180	174	--	176
10	193	7.6	204	190	--	194	178	--	181	173	--	170
15	178	3.6	206	192	--	197	180	--	188	177	--	174

Tabla 2. Temperatura de transición vítrea para el sistema DGEBA/DDS/PSF/MMT, a 10 phr de PSF, obtenido en función de la trayectoria de curado.

phr MMT	Isotérmica		Escalonada		En rampa	
	Tg (°C)		Tg (°C)		Tg (°C)	
	1er barrido	2do barrido	1er barrido	2do barrido	1er barrido	2do barrido
1	186	186	190	194	188	196
2.5	172	173	178	181	185	182
5	160	158	173	170	166	162

Con relación al análisis morfológico, podemos observar en la Figura 1 que el sistema DGEBA/DDS/PSF/MMT curado mediante una trayectoria escalonada, presenta una morfología consistente en una fase continua epóxica y una fase dispersa del termoplástico. Para concentraciones de 5 y 10 phr de PSF y bajas concentraciones de MMT (0-1 phr) las partículas son esféricas, mientras que a concentraciones mayores de MMT (2.5-5 phr) se observan tanto partículas esféricas como algunas partículas irregulares de un tamaño mayor. Para 15 phr de PSF se ven partículas esféricas coexistiendo con dominios grandes irregulares (Figura 2), este tipo de morfología es conocida como mar-islas. Comparando el tamaño de estos dominios irregulares (islas) se puede observar que para una concentración de 1 phr MMT el tamaño aumenta comparado con el sistema sin MMT, pero al aumentar la concentración de MMT a 2.5 y 5 phr el tamaño disminuye. Finalmente, la adición de la arcilla en el sistema provoca que la superficie observada pase de tener solamente líneas de fractura a presentar rugosidades, las cuales aumentan a mayores concentraciones de MMT para todas las concentraciones de PSF.

Los diámetros de partícula promedio mostrados en la Tabla 3 (en este cálculo solo se consideraron las partículas esféricas). Para muestras con 5 phr de PSF se puede observar un aumento en el tamaño de las partículas y la polidispersidad con el aumento en la concentración de MMT. De la misma manera, para 10 phr de PSF se observa la tendencia anterior hasta 2.5 phr de MMT, ya que para 5 phr de MMT el tamaño de las partículas esféricas disminuye. Finalmente, para 15 phr de PSF se tiene que a bajas concentraciones de MMT (0-1 phr) no se observa un aumento en el promedio de

las partículas esféricas. Sin embargo, para 2.5 phr de MMT el tamaño aumenta y para 5 phr de MMT disminuye drásticamente.

En la Figura 3 se comparan las muestras con 10 phr de PSF curadas usando diferentes trayectorias de temperatura, observándose en todos los casos la misma morfología: partículas de PSF dispersas en una matriz termofija. Todas las muestras presentaron un aumento en la polidispersidad al aumentar la concentración de arcilla (Tabla 4). Se puede observar que el tipo de trayectoria influye directamente en el diámetro de partícula a una concentración dada de MMT, debido a variaciones tanto en la velocidad de separación de fases como a la cinética de curado.

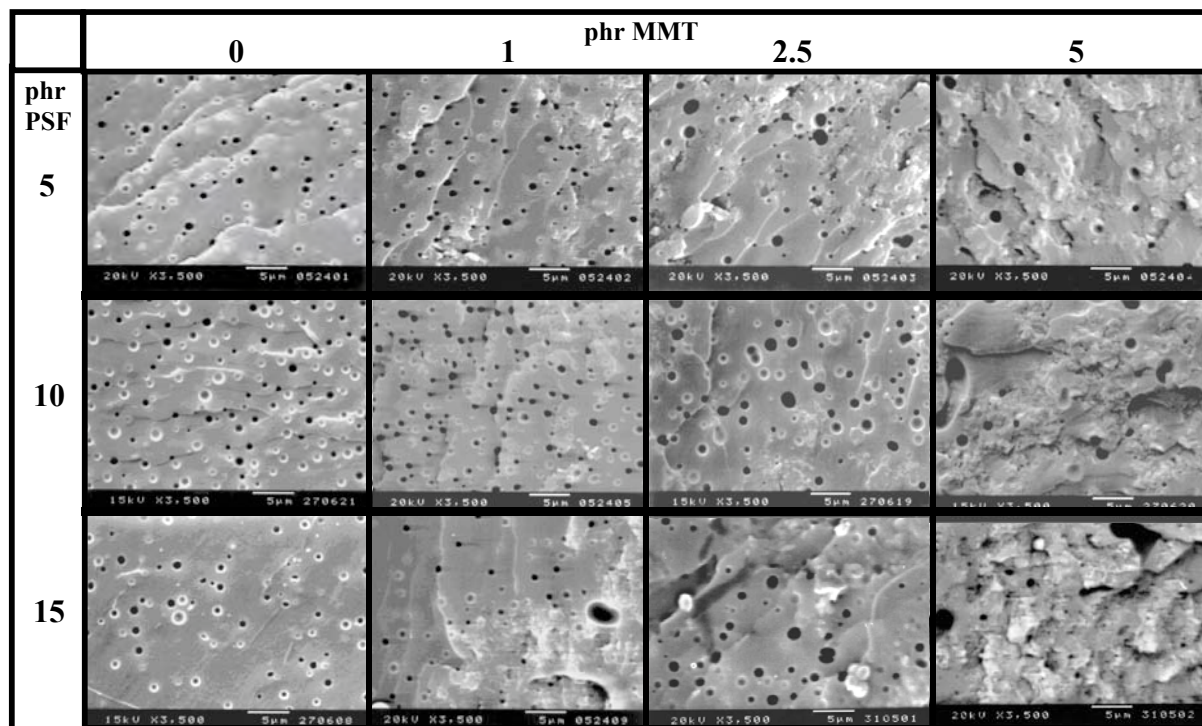


Figura 1. Microfotografías a una ampliación de 3500 veces correspondientes a muestras del sistema DGEBA/DDS/PSF/MMT curadas mediante una trayectoria escalonada.

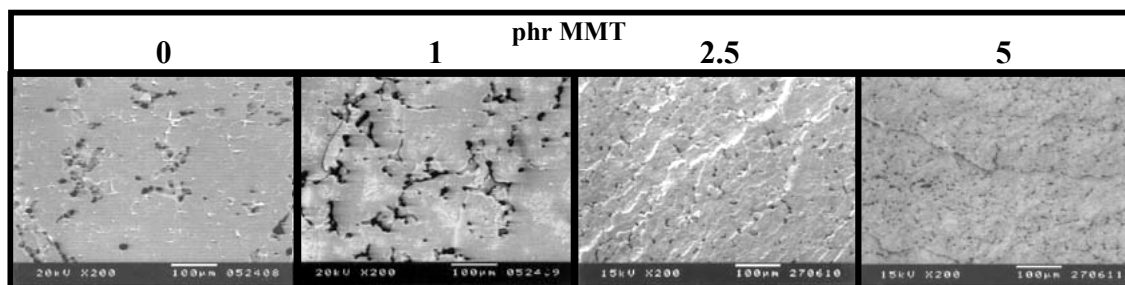


Figura 2. Microfotografías a una ampliación de 200 veces correspondientes a muestras del sistema DGEBA/DDS/PSF/MMT con 15 phr PSF curadas mediante una trayectoria escalonada.

Tabla 3. Diámetro de partícula promedio de muestras correspondientes al sistema DGEBA/DDS/PSF/MMT curadas mediante una trayectoria escalonada.

phr PSF	Diámetro promedio ( $\mu\text{m}$ )			
	0 phr MMT	1 phr MMT	2.5 phr MMT	5 phr MMT
5	$0.75 \pm 0.16$	$0.80 \pm 0.20$	$0.80 \pm 0.37$	$1.01 \pm 0.37$
10	$0.78 \pm 0.18$	$0.88 \pm 0.21$	$1.25 \pm 0.46$	$0.89 \pm 0.68$
15	$0.89 \pm 0.28$	$0.85 \pm 0.42$	$1.03 \pm 0.27$	$0.69 \pm 0.20$

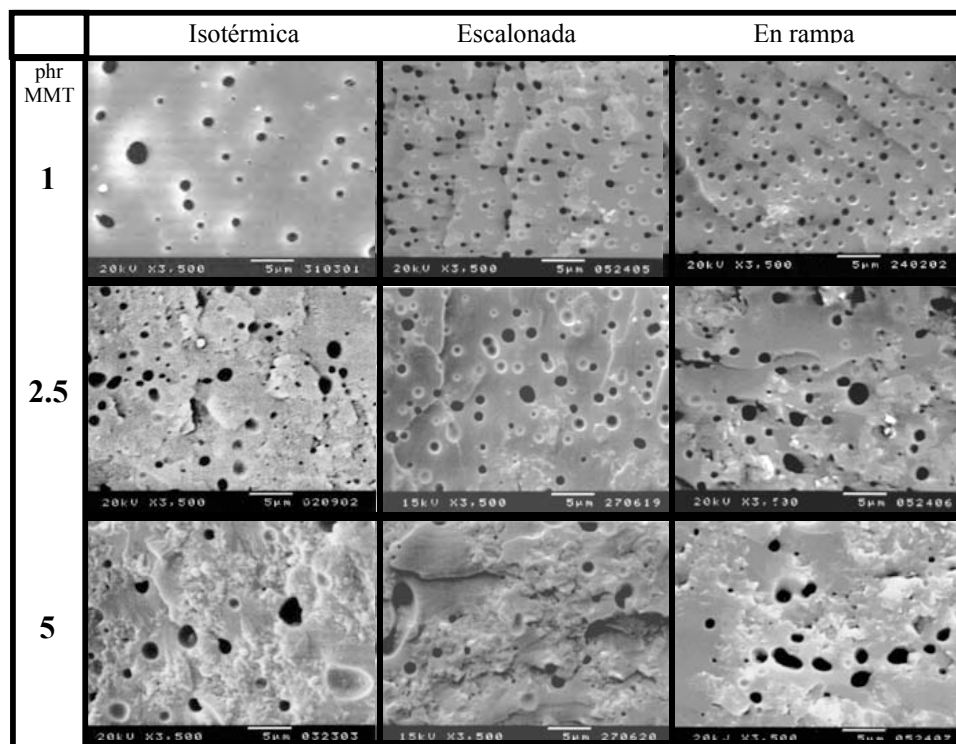


Figura 3. Microfotografías a una ampliación de 3500 veces para el sistema DGEBA/DDS/PSF/MMT, a 10 phr de PSF para diferentes trayectorias de curado.

Tabla 4. Diámetro de partícula promedio para el sistema DGEBA/DDS/PSF/MMT, a 10 phr de PSF, obtenido para diferentes trayectorias de curado.

phr MMT	Diámetro promedio ( $\mu\text{m}$ )		
	Isotérmica	Escalonada	En rampa
1	$0.85 \pm 0.38$	$0.88 \pm 0.21$	$0.75 \pm 0.17$
2.5	$0.81 \pm 0.49$	$1.25 \pm 0.46$	$1.03 \pm 0.47$
5	$1.75 \pm 0.98$	$0.89 \pm 0.68$	$1.10 \pm 0.74$

## Conclusiones

En conclusión, es posible modificar la morfología mediante la adición de MMT así como variando la trayectoria de curado. Por otro lado, la adición de MMT modifica la densidad de entrecruzamiento de la red termofija, disminuyendo la Tg de la red termofija. Actualmente, se está trabajando en correlacionar estos factores con las propiedades mecánicas del nanocompuesto.

## Agradecimientos

Al CONACyT por el apoyo proporcionado (proyecto SEP-2003-C02-45215).

## Referencias

1. J.H. Hodgkin, G.P. Simon, R.J. Varley, *Polym. Adv. Tec.* 1998, 9, 3.

2. J.P. Pascault, R.J.J. Williams, *Polymer blends*, D.R. Paul, C.B. Bucknall, eds., John Wiley and Sons, New York, 2000: Vol. 1, 379.
3. Z. Wang, T. Lan, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 1996, 8, 2200.
4. P. Butzloff, N.A. D'Souza, T.D. Golden, *Polym. Eng. Sci.* 2001, 41, 1794.