

# EFFECTO DE LA ADICIÓN DE MONTMORILONITA SOBRE EL CURADO DE UNA MEZCLA TERMOFIJO EPÓXICO-POLISULFONA

J. Amaral-Sánchez, A. González-Alvarez y M. Arellano  
Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara  
Blvd. Gral. Marcelino García Barragán # 1451 C.P. 44430 Guadalajara, Jalisco.  
Tel. (33) 3650-3401. Fax. (33) 3650-3401. e-mail: [marellan@cencar.udg.mx](mailto:marellan@cencar.udg.mx)

## INTRODUCCIÓN

Las resinas epóxicas son uno de los polímeros termoestables más resistentes al calor y a solventes químicos, pero son frágiles, por lo que se limita su uso para ciertas aplicaciones. La modificación de las propiedades mecánicas de sistemas termofijos epóxicos se logra mediante la adición de termoplásticos [Pascualt y Williams, 2000] así como de nanopartículas inorgánicas [Wang, *et al.*, 1996]. La ventaja en el uso de termoplásticos de ingeniería con alta temperatura de transición vítrea para aumentar la tenacidad de los polímeros termofijos epóxicos, es que su incorporación no disminuye significativamente las propiedades mecánicas como el módulo y la resistencia a la tensión, además de su estabilidad térmica como en el caso de la modificación mediante la adición de hules [Hodgkin *et al.*, 1998].

Por otro lado, para la formación de nanocompuestos epóxicos se utilizan arcillas (láminas de silicatos) como agentes reforzantes. Entre las láminas de estas nanoarcillas (galerías) usualmente están presentes cationes tales como  $\text{Na}^+$  ó  $\text{K}^+$ , los cuales pueden ser reemplazados por iones alquil amonio para disminuir la energía superficial de las láminas inorgánicas y permitir la difusión de la resina dentro de las galerías. Además, ha sido reportado que la presencia de iones alquil amonio facilita la apertura del anillo epóxico, iniciando la homopolimerización del monómero epóxico.

La morfología final que se obtiene para una mezcla termofijo-termoplástico a una composición dada depende de la relación entre la velocidad de separación de fases y la velocidad de polimerización. Por lo que si la adición de la arcilla modifica la cinética de la reacción, entonces se podrían obtener diferentes morfologías y diferentes propiedades finales. El objetivo de este trabajo es investigar el efecto de la concentración de nanopartículas sobre la cinética de curado de las mezclas de un sistema termofijo epóxico y polisulfona.

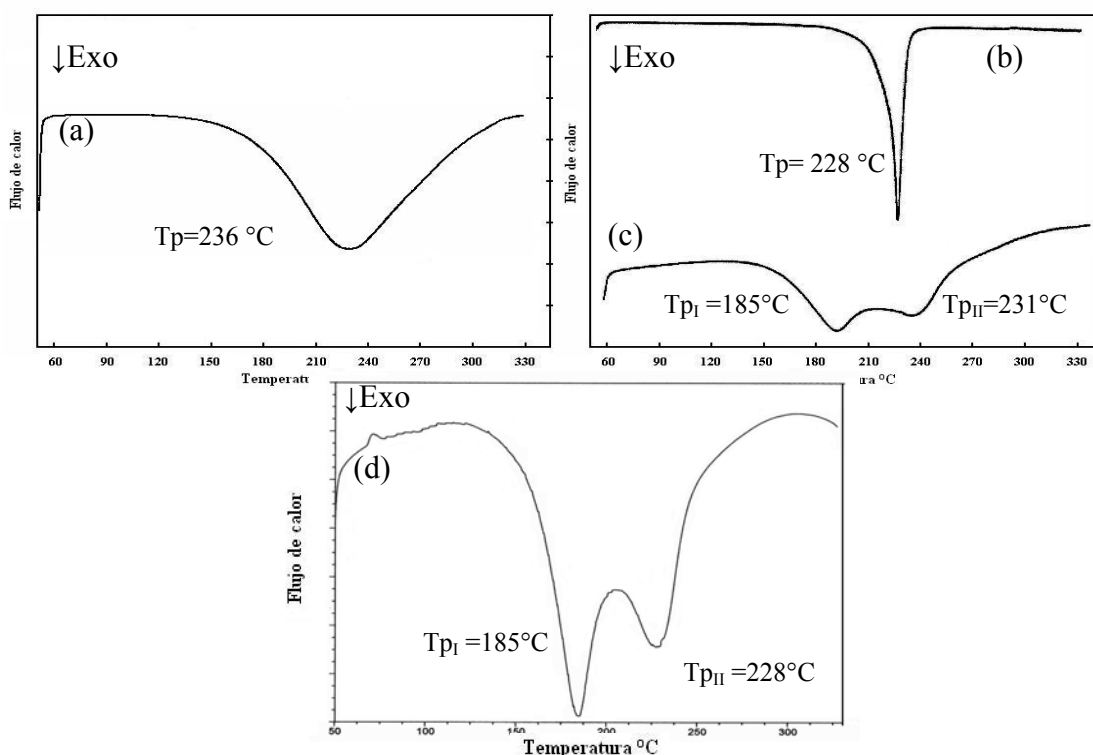
## EXPERIMENTACION

El sistema epóxico utilizado esta formado por diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) y 4-4-diaminodifenilsulfona (DDS). Como modificadores se utilizaron polisulfona (PSF) de peso molecular promedio en número de 22,000 g/mol y montmorilonita (MMT). La arcilla comercial está funcionalizada con octadecil amina con el fin de tener una mayor afinidad con la resina epóxica. Se estudiaron los siguientes sistemas: DGEBA/DDS, DGEBA/MMT, DGEBA/MMT/DDS, DGEBA/PSF/DDS y DGEBA/PSF/MMT/DDS. En el caso de sistemas en que se utiliza el agente de curado (DDS), la relación de grupos epóxicos a grupos amino ( $r$ ) se mantuvo igual a uno. La concentración de MMT se varió de 0 a 5 % en el caso de muestras sin polisulfona y de 0 a 5 partes por cien de resina (phr) para los sistemas con PSF. La concentración de PSF para estos sistemas fue de 10 phr.

El estudio de la cinética de reacción se llevó a cabo mediante calorimetría diferencial de barrido y espectroscopia de infrarrojo. En el primer caso, se utilizó un calorímetro diferencial de barrido DSC-7 Perkin-Elmer. El curado se realizó en forma no isotérmica de 50 a 330°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. En la segunda técnica, se siguió la reacción en forma isotérmica a una temperatura de curado ( $T_c$ ) de 180°C en un espectrofotómetro de infrarrojo de transformada de Fourier Spectrum One Perkin-Elmer.

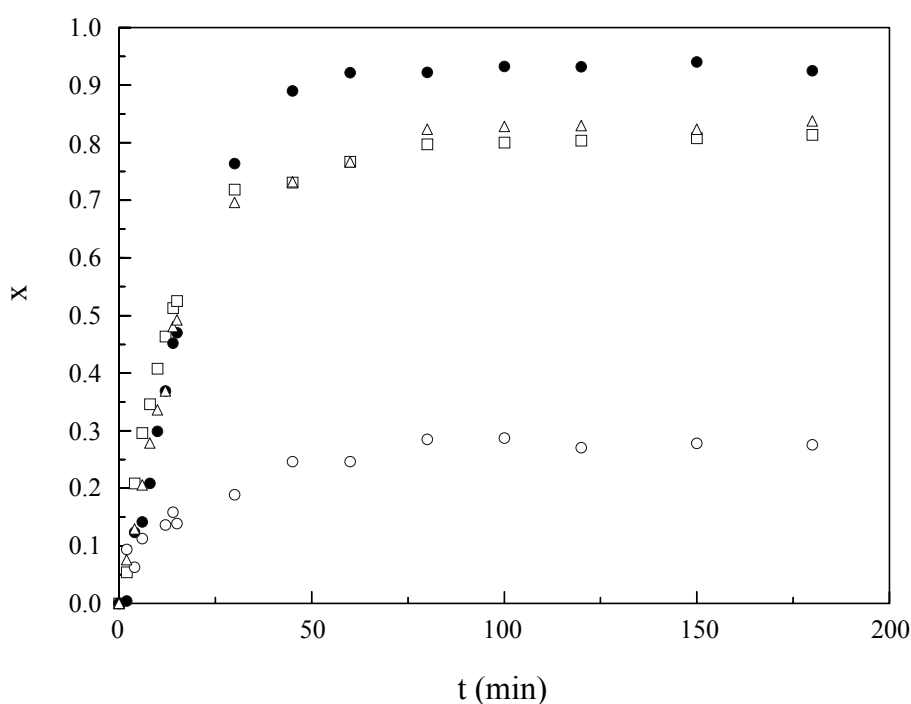
## RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 1 se presentan los termogramas obtenidos por DSC para cuatro de los sistemas estudiados. Para los sistemas DGEBA/PSF/DDS y DGEBA/MMT se observa la aparición de un solo pico exotérmico. Sin embargo, es evidente que las reacciones que se llevan a cabo en estos sistemas son diferentes (observar las formas diferentes de la exoterma y los valores de temperatura de pico,  $T_p$ ). Por otro lado, para el sistema DGEBA/MMT/DDS y DGEBA/PSF/MMT/DDS se observa que la reacción de curado inicia a temperaturas menores que para el sistema DGEBA/PSF/DDS y además la exoterma está formada por picos traslapados.



**Figura 1. Termogramas de los sistemas (a) DGEBA/DDS, (b) DGEBA/MMT (2.5% en peso MMT), (c) DGEBA/MMT/DDS (2.5% en peso MMT) y d) DGEBA/PSF/MMT/DDS (2.5 phr MMT).**

Por FTIR se siguió el cambio de la absorbancia del pico en  $915\text{ cm}^{-1}$  (correspondiente al anillo epóxico), calculando la conversión utilizando como estándar interno el pico correspondiente a un estiramiento C-C entre átomo de carbono que une los dos grupos p-fenilén y el átomo de carbono del anillo aromático en el DGEBA ( $1184\text{ cm}^{-1}$ ). En la figura 2 se presentan la evolución de la conversión de los grupos epóxicos (X) a la temperatura de curado de  $180^{\circ}\text{C}$ . En primer término, se puede observar que a esta temperatura la homopolimerización de los grupos epóxicos catalizada por la montmorilonita alcanza una conversión baja comparada con los sistemas que contienen amina (agente de curado). Por otro lado, se observa que para los sistemas en los que se utiliza agente de curado y montmorilonita se alcanza una menor extensión de reacción (en otras palabras quedan un mayor número de grupos epóxicos sin reaccionar).

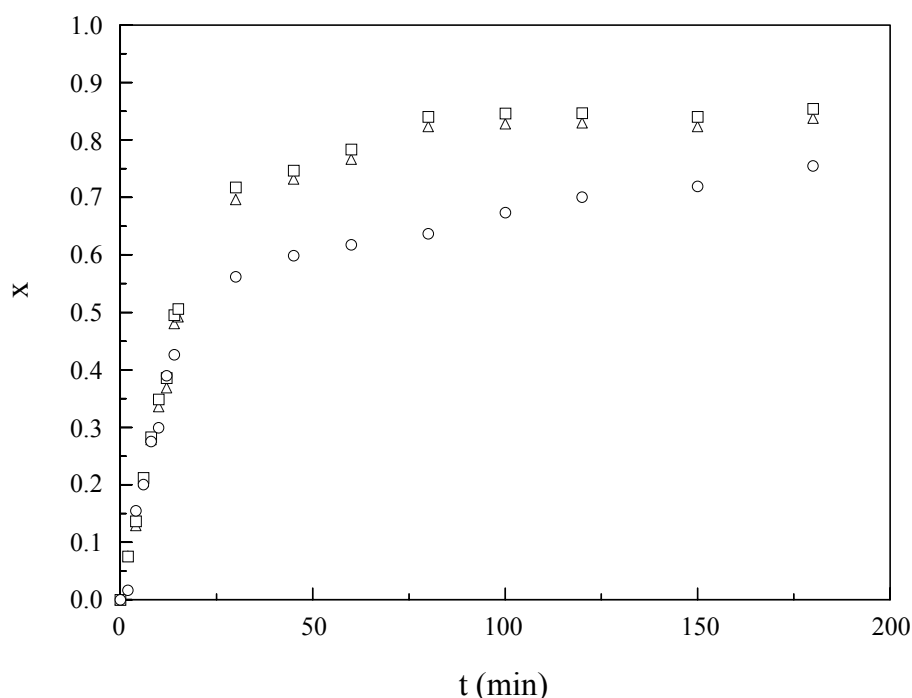


**Figura 2. Evolución de la conversión de los grupos epóxicos a  $180^{\circ}\text{C}$  para los sistemas: ★ DGEBA/DDS, ▣ DGEBA/MMT (1% en peso MMT), ▣ DGEBA/MMT/DDS (1 % en peso MMT) y ○ DGEBA/PSF/MMT/DDS (10 phr PSF y 1 phr MMT).**

En la figura 3 se presenta el efecto de la concentración de la arcilla sobre la cinética de polimerización de los sistemas que contienen PSF. En primer término, se puede observar que la velocidad de reacción en la parte inicial del curado no es afectada por la concentración de MMT en el intervalo de concentraciones estudiadas. Sin embargo, la conversión final de grupos epóxicos disminuye conforme aumenta la concentración de MMT.

En conclusión, podemos decir que la adición de montmorilonita al sistema epóxico cambia la cinética de polimerización. Los resultados nos indican que se están

llevando a cabo dos reacciones: (a) la homopolimerización del DGEBA iniciado por la presencia de los iones alquil amonio en las galerías de la MMT y (b) la reacción entre los grupos epóxicos y los hidrógenos amino. Sin embargo, es necesario un estudio más detallado para explicar la razón de la disminución en la conversión de los grupos epóxicos al adicionar la nanoarcilla, especialmente en los sistemas que contienen polisulfona.



**Figura 3. Evolución de la conversión de los grupos epóxicos del sistema DGEBA/PSF/MMT/DDS (10 phr PSF y  $T_c = 180^\circ\text{C}$ ). Concentraciones de MMT:  $\triangle$  1 phr,  $\circ$  2.5 phr y  $\square$  5 phr.**

## REFERENCIAS

- Hodgkin, J.H., Simon, G.P. y Varley, R.J. (1998). Thermoplastic toughening of epoxy resins: a critical review. *Polym. Adv. Tec.* 9, 3-10.
- Pascault, J.P. y Williams, R.J.J., (2000). Formulation and characterization of thermoset-thermoplastic blends. En: *Polymer blends volume 1: Formulation*, (Paul D.R. y Bucknall C.B., eds.), Pp. 379-415. John Wiley and Sons, New York.
- Wang, Z., Lan, T. y Pinnavaia, T.J. (1996). Hybrid organic-inorganic nanocomposites formed from an epoxy polymer and a layered silicic acid (magadiite). *Chem. Mater.* 8, 2200-2204.